ZUR KENNTNIS DER REAKTIONEN UNGESÄTTIGTER AROMATISCHER HALOGENVERBINDUNGEN

GEORGES LAMBERCIER

ZUR KENNTNIS DER REAKTIONEN UNGESÄTTIGTER AROMATISCHER HALOGENVERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION
DER MATHEMATISCHEN UND NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT
STRASSBURG
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

GEORGES LAMBERCIER
AUS GENF

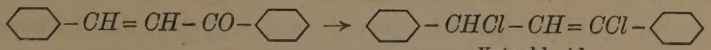
ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

LEIPZIG
DRUCK VON BREITKOPF & HÄRTEL

MEINEN ELTERN

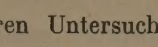
Theoretischer Teil.

Den sogenannten Ketochloriden ungesättigter aromatischer Ketone vom Typus des Benzalacetophenons:



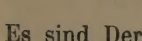
Ketochlorid

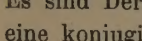
entspricht nach den neueren Untersuchungen von Straus[1]) als Muttersubstanz das Diphenylchlormethan:

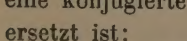


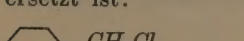
Es sind Derivate des Benzylchlorids, bei denen ein Wasserstoffatom durch eine konjugierte Kette von Äthylenbindungen mit endständiger Phenylgruppe ersetzt ist:

. . . . . Benzylchlorid,

 . . . . . Diphenylchlormethan,

 . . . . . Ketochlorid des Benzalacetophenons,

 » » Dibenzalacetons,

 Ketochlorid des Dicinnamylidenacetons.

Demnach ist die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ungesättigte aromatische Ketone, wodurch obige Ketochloride entstehen, auf den Vorgang einer primären Addition an das konjugierte System: $-CH=CH-CO-$, bzw. $-CH=CH-CH=CH-CO-$ zurückzuführen, das dabei in: $-CHCl-CH=CCl-$, bzw. $-CHCl-CH=CH-CH=HCl-$ übergeht.

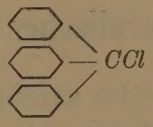
Die Reaktionen dieser Chloride sind teils Additionen an die aliphatischen Doppelbindungen, teils Umsetzungen der Halogenatome. Die Bindungsart beider Halogenatome ist aber von vornherein eine prinzipiell verschiedene:

Das eine Chloratom steht an einem doppelt gebundenen Kohlenstoff und zeigt eine Reaktionsträgheit, die durch eine ganz allgemeine Erfahrung bestätigt wird. Das andere Chloratom besitzt dagegen eine Reaktionsfähigkeit und eine Reihe typischer Eigenschaften, welche auf einen besonderen Charakter dieser vierten Kohlenstoffvalenz zurückzuführen sind: Dieses Halogen ist leicht zu doppelten Umsetzungen fähig, bildet gefärbte Komplexverbindungen und verleiht den Ketochloriden durch seine Dissoziation in

1) Straus, A., **393**, 235 (1912).

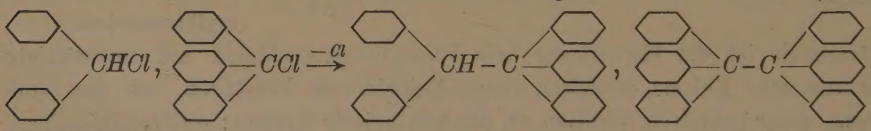
entsprechenden Lösungsmitteln eine ausgesprochene Salznatur[1]), wobei der Kohlenstoff basische Eigenschaften zur Schau trägt.

Die Reaktionsfähigkeit dieser Ionisierung bedingenden Kohlenstoffvalenz, für die man den Begriff der »Karboniumvalenz« (Baeyer) oder »ionogenen Bindung« treffend geprägt hat, ist zunächst bei den Triarylmethylchloriden[2]), z. B.



aufgefunden worden. Sie läßt sich nach Thiele[3]) und nach Werner[4]), der sich zur gleichen Ansicht bekennt, aus Ursachen der Teilbarkeit der Valenz ableiten: Im zentralen Methylkohlenstoff ist die Affinität durch die drei Phenylgruppen so sehr in Anspruch genommen, daß für die vierte Kohlenstoffvalenz nur noch ein geringerer Affinitätsbetrag übrig bleibt und Dissoziation des vierten ionogen gebundenen Radikals eintreten kann[5]). Die Reaktionsfähigkeit dieser vierten Valenz wird also Funktion der Affinitätsmenge sein, welche der Methylkohlenstoff für sie noch disponibel hat, und je nach den Substituenten und damit der Valenzbeanspruchung mehr oder weniger stark ausfallen.

Es ist nun klar, daß diejenigen Affinitätsverhältnisse am Kohlenstoffatom, welche die charakteristischen Eigenschaften der Gruppe $-CHCl-$ verursachen, ebenso für das merkwürdige Verhalten der entsprechenden Äthanderivate verantwortlich zu machen sind, die durch Herausnahme des Chlors und Zusammentreten der Reste entstanden gedacht werden können, z. B.



1) Sog. Karboniumsalze von Baeyer (B., **38**, 571 [1905]).

2) Baeyer und Villiger (B., **35**, 1196 [1912]). Die ersten diesbezüglichen Beobachtungen stammen aus dem Jahre 1901 [einerseits Norris und Sanders (Am. Soc., **25**, 54); andererseits Gomberg (Am. Soc., **23**, 496)]. Die Frage nach der elektrolytischen Dissoziation der Triphenylmetallsalze haben Walden (Ph. Ch., **43**, 442, 454 [1903]; B., **35**, 2018 [1902]) und ferner Gomberg (B., **35**, 2397 [1902]) bearbeitet.

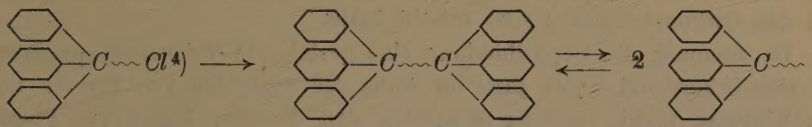
3) Thiele, A., **319**, 134 (1901).

4) Werner, B., **39**, 1282 (1906).

5) Diese Ansicht ergänzte Baeyer (B., **42**, 2624 [1909]) in dem besonders wichtigen Punkte, daß Schwächung der vierten Zentralkohlenstoffvalenz nur dann eintritt, wenn die Substanzen sich im farbigen Zustande befinden. Noch komplizierter scheinen mir jedoch die Verhältnisse zu liegen; denn es kann die vierte Valenz unter Umständen sehr feste Bindungen bewerkstelligen, wie beim Tetraphenylmethan, welches bis jetzt nicht zur Dissoziation gebracht werden konnte. Demnach schiene für das Eintreten der Dissoziation die spezifische Natur des vierten Substituenten im Methan wesentlich zu sein, in dem Sinne, daß der Kohlenstoff sich mit dem Methan fester verbinden wird als das

Schmidlin[1]) und Schlenk[2]) zeigten nämlich, wie solche phenylsubstituierten Äthane die Fähigkeit besitzen, mehr oder minder leicht in die beiden Methyle zu dissoziieren.

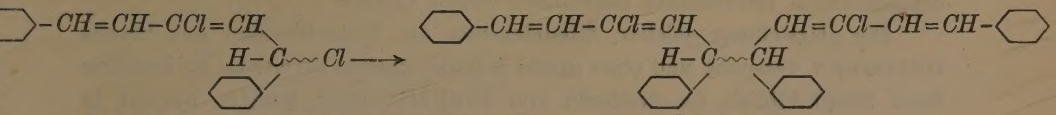
In der Annahme nun, daß ein Zusammenhang zwischen ionogener Bindung des Halogens am Methankohlenstoff und Dissoziationsfähigkeit der entsprechenden Äthanderivate auch in quantitativer Beziehung bestände, versuchte Dützmann[3]) aus den bereits erwähnten Ketochloriden ungesättigter aromatischer Ketone substituierte Äthane zu erhalten, die zur Dissoziation ausgesprochene Fähigkeit zeigen sollten:



Triphenylchlormethan, reaktionsfähiges Chloratom (ionogene Valenz).

Hexaphenyläthan, äußerst ausgeprägte Reaktionsfähigkeit der ionogenen Valenz; bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol bereits zu 3 % dissoziiert.

Triphenylmethyl,



Ketochlorid des Dibenzalacetons, äußerste Reaktionsfähigkeit des typischen Chlors (selbst bei Triphenylchlormethan nicht erreicht[5]), ausgesprochen die Eigenschaften ionogen gebundener Halogenatome.

Äthanderivat, sollte aus Analogie Dissoziationserscheinungen zeigen.

Denn allgemein bedingt die Gegenwart einer aliphatischen Doppelbindung im Molekül bedeutende Steigerung der Reaktionsfähigkeit benachbarter Atome

---

zum Kohlenstoff weniger neigende Halogen. Bei Hexaphenyläthan (vgl. unten) dürfte dagegen die gesteigerte Valenzbeanspruchung durch Anhäufung von Phenylen, vor allem das hohe Molekulargewicht die Dissoziation verursachen.

1) Schmidlin (B., **41**, 2471 [1908]) erbrachte zuerst den bestimmten Nachweis der schon von anderen Forschern vermuteten Sonderexistenz zweier »Triphenylmethyle«, verwarf jedoch die später [Wieland (B., **42**, 3028 [1909], Anm. 2)] begründete Annahme eines Gleichgewichtszustandes: $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows (C_6H_5)_3C$.

2) Schlenk und Weickel, A., **372**, 1 (1910). Schlenk, A., **394**, 185 (1912).

3) Dützmann, Dissertation, Straßburg 1913, S. 18.

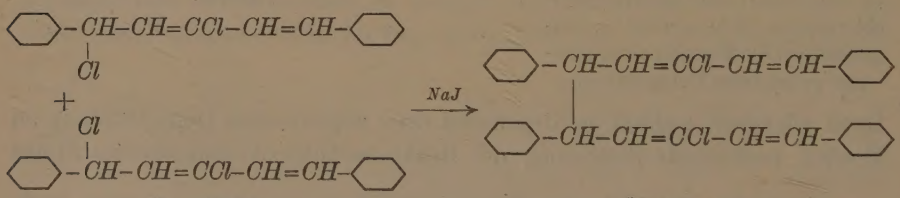
4) Es soll diejenige Kohlenstoffvalenz, welche den Säurerest in ionogener Bindung festhält und ein abnormes Reaktionsvermögen zeigt, nach dem Vorbild von Baeyer (B., **38**, 569 [1905]) durch einen Zickzackstrich von den gewöhnlichen Valenzen unterschieden werden.

5) Z. B. spaltet nach Gomberg (B., **36**, 379 [1903]) Triphenylchlormethan mit Eisessig in der Kälte nur sehr wenig Salzsäure ab, während Versuche von Straus (B., **39**, 2995 [1906]) zeigten, daß obiges Ketochlorid mit Eisessig das ionogen gebundene Chloratom momentan austauscht.

und Atomgruppen[1]). Im speziellen Falle obiger Ketochloride zeigten Messungen von Straus und Hüssy[2]), sowie neuere Leitfähigkeitsmessungen von Dützmann[3]), wie die einander parallel gehenden Eigenschaften der Reaktionsfähigkeit und Dissoziationstendenz des Chlors an der ionogenen Valenz, erstens von den Veränderungen im aliphatischen Teil des Moleküls, zweitens von den Substituenten des Kerns abhängig sind; vor allem erhöhte die Einschaltung von aliphatischen Doppelbindungen zwischen Benzolkern und Zentralkohlenstoff die Reaktionsfähigkeit des typischen beweglichen Chloratoms, wie sie bei aromatischen Ketonen[4]) die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls bereits sehr erhöht hatte.

Da demnach die Doppelbindung eine gesteigerte Valenzbeanspruchung mit sich bringt und somit ganz im Sinne der Ansichten von Thiele und von Werner wirkt, war zu erwarten, daß derselbe Ersatz von Phenyl gegen Cinnamenyl und andere ungesättigte Radikale bei phenylsubstituierten Äthanen die Dissoziationsfähigkeit ebenfalls in hohem Maße steigern würde, und daß eine Untersuchung dieser Äthane hinsichtlich ihrer Dissoziationserscheinungen interessante Ergebnisse liefern könnte.

Die Darstellung solcher Äthanderivate aus Ketochloriden hat bereits Dützmann versucht und ohne große Schwierigkeiten erreicht. Er benutzte dazu hauptsächlich die Methode von Finkelstein[5]); letztere besteht in der Einwirkung von Jodnatrium mit Aceton als Lösungsmittel, und sei durch folgendes Beispiel erläutert:



Ketochlorid. Äthanderivat.

Diese Äthanderivate zeigen zunächst äußerlich eine auffallende Eigenschaft. Es sind prächtig kristallinische Körper, die aber stets in zwei verschiedenen Formen (dicke Prismen und feine Nadeln) auftreten, eine Erscheinung, die sich auf Grund der optischen Asymmetrie jedoch ungezwungen erklären läßt (hierüber siehe weiter unten). Beide Kristallformen

---

1) Als Beispiele sei an das Verhalten des Allylalkohols und dessen Halogenwasserstoffsäureester, sowie an die Beziehung der durch Ostwald bestimmten Affinitätskonstanten organischer Säuren zu deren Zusammensetzung und Konstitution erinnert.

2) Straus und Hüssy, B., **42**, 2168 (1909).

3) Dützmann, loc. cit., S. 9 ff.

4) Straus und Ackermann, B., **42**, 1806 (1909).

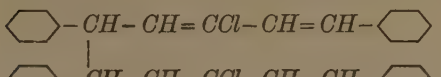
5) Finkelstein, B., **43**, 1528 (1910).

weisen als Kuriosum eine spielend leichte Umwandlungsfähigkeit auf: sie lassen sich durch Umkristallisieren und Impfen mit der betreffenden Form ineinander überführen, doch zeigt die eine Form die ausgesprochene Neigung in die andere stabilere überzugehen:

Prismen $\underset{\text{Beim Stehen!}}{\overset{\text{In Lösung!}}{\rightleftharpoons}}$ Nadeln

Bezüglich der vermuteten Dissoziationstendenz ergab die Untersuchung dieser sich aus den Ketochloriden ableitenden Äthanderivate nicht das erwünschte Resultat; dagegen zeigten sie in anderer Beziehung ganz unerwartete Eigenschaften:

Wurden die farblosen Körper in hochsiedenden Lösungsmitteln erhitzt, also Bedingungen unterworfen, welche auch schwer dissoziierende Körper zur Dissoziation zwingen[1]), so trat an Stelle der erwarteten Dissoziation[2]) intensive Gelbfärbung und Abspaltung von 1 Molekül Chlorwasserstoff ein, unter Bildung leuchtend gefärbter Verbindungen; z. B.



Farblos. Intensiv gefärbt.

Dieser Reaktionsverlauf ist nun für alle von Dützmann dargestellten Äthane typisch; in der Leichtigkeit, mit welcher die Chlorwasserstoffabspaltung einsetzt, zeigen sie nur graduelle Unterschiede.

Die Frage nach der Konstitution dieser gefärbten, durch Chlorwasserstoffabspaltung gebildeten Verbindungen hat Dützmann nicht lösen können. Von größter Wichtigkeit für den inneren Bau des Moleküls schien mir jedoch die Tatsache zu sein, daß beim obigen Vorgang intensiv gefärbte Kohlenwasserstoffe entstehen, eine Erscheinung, die wohl auf den plötzlichen Übergang einer regellosen Anhäufung von Doppelbindungen in eine gesetzmäßige konjugierte Verteilung derselben längs des Moleküls beruht (bei dem Vorschlag einer für diese Verbindung passenden Formel werde ich auf letztere Erscheinung zurückkommen).

Vorliegende Arbeit wurde nun unternommen, um Material zur Kenntnis der Reaktion der Dützmannschen Äthane und zur Aufklärung der sich von ihnen ableitenden Körperklasse gefärbter Kohlenwasserstoffe zu sammeln.

---

1) Tschitschibabin, B., **40**, 368 (1907). — Schlenk, B., **43**, 3542 (1910).

2) Bei Äthanderivaten aus ungesättigten Ketochloriden ließ sich sogar eine stärkere Dissoziation wie beim Hexaphenylmethan erwarten, da die Leichtigkeit, mit der das typische Chlor dieser Ketochloride reagiert, diejenige des Chlors beim Triphenylchlormethan übertrifft (vgl. S. 7, Anm. 5).

Dazu schien vor allem notwendig, solche Äthanabkömmlinge aufzubauen, welche kein aliphatisch gebundenes Chloratom mehr enthielten; z. B.

Chlorhaltiges Äthanderivat von Dützmann (S. 8). Chlorfreies Äthanderivat.

Wie die bereits oben erwähnten Leitfähigkeitsmessungen von Dützmann zeigen, wirkt das aliphatische Chlor abschwächend auf die ionogene Bindung. Außerdem ermöglicht es die in Lösung zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur einsetzende Chlorwasserstoffabspaltung, welche offenbar eine Veränderung des Moleküls darstellt, die leichter einsetzt, als sich der Zerfall in zwei Methyle erzwingen läßt; so daß die aufgeworfene Frage nach der Dissoziation von Äthanen mit ungesättigter Kette, wie sie sich von den Ketochloriden ableiten lassen, durch die chlorhaltigen Dützmannschen Verbindungen nicht beantwortet werden kann.

Es erschien also aussichtsvoll, durch Ausschaltung des Chloratoms in der aliphatischen Kette und durch zweckmäßige Auswahl von Äthansubstituenten (zahlreiche konjugierte Doppelbindungen, nicht substituierte, bzw. p. methoxylsubstituierte Phenylkerne[1]) zu dissoziationsfähigeren Äthanderivaten zu gelangen.

Da der Weg zu solchen chlorfreien Verbindungen von den ungesättigten Ketochloriden als Muttersubstanzen über eine Reihe von Produkten ging (siehe unten), die durch wechselseitige Umwandlungen und komplizierte Verschiebungen des Doppelbindungssystems entstehen, war die Gelegenheit geboten, die so inhaltsvolle Chemie der ungesättigten aromatischen Halogenverbindungen um neue Tatsachen und Erfahrungen zu bereichern.

Ein »Chlorid«, das bei Anwendung der Finkelsteinschen Reaktion (siehe (S. 8) ein solches Äthanderivat liefern müßte, das also nur noch das reaktionsfähige der beiden aliphatisch gebundenen Halogenatome der Ketochloride enthielt, ist von Straus[2]) auf einem Wege erhalten worden, den er zur Verallgemeinerung vorgeschlagen hat, und welcher in einem stufenweisen Abbau der Ketochloride besteht. Die Versuche von Straus sind bei den Abkömmlingen des pp. Dichlordibenzalacetons durchgeführt und die einzelnen Etappen des Wegs durch oxydativen Abbau der sukzessiv erhaltenen Verbindung kontrolliert worden; sie seien hier, da sie mir bei der Untersuchung in anderen Reihen als Leitfaden dienten, kurz besprochen.

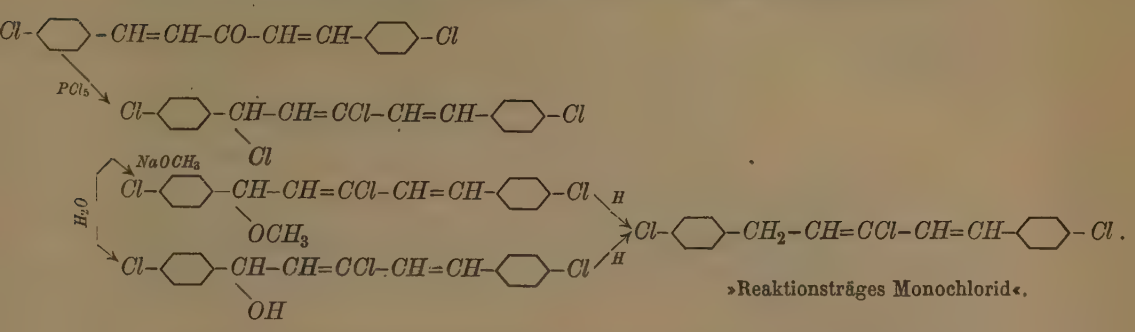
Durch Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die von Straus als

---

1) Vgl. S. 8, Anm. 3.

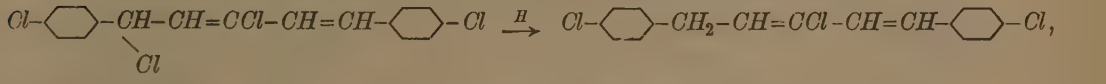
2) Straus, A., **393**, 261 (1912).

»Chlormethyläther« resp. »Chlorcarbinole« angesprochenen Derivate des Ketochlorids wird einzig die Gruppe in reaktionsfähiger Bindung eliminiert:



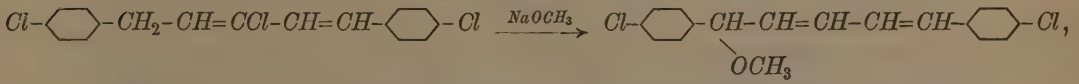
»Reaktionsträges Monochlorid«.

Die Darstellung des »Monochlorids« geschah bis vor kurzem durch Reduktion des Carbinols oder besser seines beständigeren Methyläthers; ich fand aber, daß das Ketochlorid sich dazu direkt verwenden läßt:

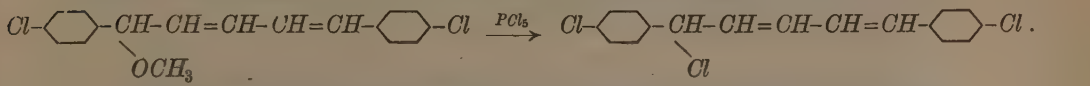


und sich so die unvermeidlichen Verluste bei der Umwandlung in die anderen Verbindungen umgehen lassen. Das typische Reduktionsmittel ist wie bei Derivaten des Triphenylmethyls, speziell Triphenylchlormethans[1]) Eisessig und Zinkstaub.

Aus dem Monochlorid wird durch Einwirkung von Natriummethylat eine Methoxylverbindung, schlechtweg »Methyläther« genannt, gewonnen:



wobei einer der zahlreichen anormalen Substitutionsvorgänge stattfindet, welche für die ganze Chemie der Ketohalogenide charakteristisch sind[2]). Dieser Methyläther läßt sich dann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid leicht in ein Chlorid überführen, das mit dem obigen reaktionsträgen isomer ist, und das Chloratom in reaktionsfähiger Bindung enthält:



Das »reaktionsfähige Monochlorid« bildet nun die letzte Etappe zum Äthanderivat, dessen glatte Entstehung durch Abspaltung des Chlors mittels Jodnatrium und Verknüpfung der Methyle, aus Analogie mit der Bildungsweise der Dütz mannschen Körper (siehe S. 8) zu erwarten wäre.

---

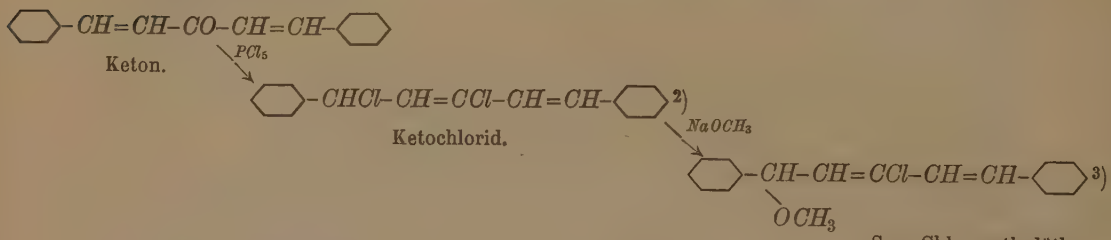
1) Gomberg, B., **36**, 380 (1903).

2) Über die vermutlichen Zwischenstufen der Reaktion vgl. Straus, A., **393**, 258 (1912).

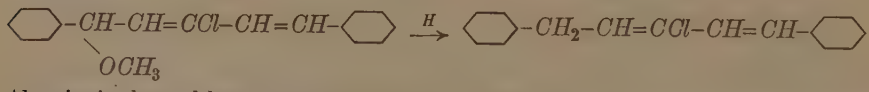
In der Vermutung, ein auf ähnliche Weise gewonnenes Äthan mit zwei konjugierten Doppelbindungssystemen und nicht substituierten Benzolkernen[1]) würde, wenn überhaupt, mehr zur Dissoziation neigen, wie ein weniger zweckmäßig gebautes Äthan, versuchte ich das oben kurz dargestellte Reaktionsschema auf die Reihe des Dibenzalacetons zu übertragen:

Ausgangsmaterial. Endprodukt.

Die zwei ersten Stufen sind bereits von Straus und seinen Mitarbeitern dargestellt worden:



Der »Chlormethyläther« entsteht leicht durch doppelte Umsetzung des Ketochlorids mit Natriummethylat; er liefert bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln die entsprechende Wasserstoffverbindung, ein *reaktionsträges Monochlorid*:



Als einzig brauchbares Reduktionsmittel erwies sich Zinkstaub und Eisessig und zwar unter Bedingungen, die die Reduktion auf Kosten der Verseifung zum Keton:

tunlichst begünstigen, welche dieser wie andere ähnlich konstituierte Methyläther unter dem Einfluß von Säuren erleiden[4]).

---

1) Nach den bereits auf S. 8 erwähnten Messungen von Dützmann bewirkt die Zwischenschaltung von Doppelbindungen eine eminente Steigerung der Reaktionsfähigkeit der ionogenen Valenz, während die Gegenwart von Chlor im Benzolkern dieselbe beträchtlich abschwächt.

2) Straus und Ecker, B., **39**, 2988 (1906). Vgl. auch Staudinger, B., **42**, 3974 (1909).

3) Straus und Caspari, B., **40**, 2703 (1907).

4) Straus und Caspari, B., **40**, 2704 (1907). — Straus, A., **393**, 255 (1912), 315, Anm. — Für diesen Vorgang der Reduktion könnten auch dieselben Anschauungen

Dieses reaktionsträge Monochlorid ist ein farbloser Körper, der die Eigenschaften des entsprechenden pp. Dichlormonochlorids: $Cl-C_6H_4-CH_2-CH=CCl-CH=CH-C_6H_4-Cl$ in gesteigertem Maße zeigt. Unter anderem besitzt es eine viel größere Lichtempfindlichkeit und Unbeständigkeit als sein chlorsubstituiertes Analogon (diese Erscheinung der erhöhten Reaktionsfähigkeit ist, wie bereits vielfach darauf aufmerksam gemacht wurde, auf das Fehlen der Substituenten im Benzolkern zurückzuführen).

Durch Verkochen des Monochlorids mit verdünnter Natriummethylatlösung war die Bildung des *Methyläthers* zu erwarten. Wie quantitative Bestimmungen des abgespaltenen Chlors zeigten, reagierte 0,5 % Methylat in doppelter Umsetzung mit dem Chloratom (wahrscheinlich unter der gewöhnlichen komplizierten Umlagerung):

$$C_6H_5-CH_2-CH=CCl-CH=CH-C_6H_5+NaOCH_3 = C_6H_5-CH(OCH_3)-CH=CH-CH=CH-C_6H_5+NaCl,$$

es gelang aber nicht, aus dem öligen Reaktionsprodukt den Methyläther zu isolieren (daß die Verbindung jedoch entstanden ist, bewies schon die intensive Farbreaktion, welche das Reaktionsprodukt mit konzentrierter Schwefelsäure gab, und die für ähnliche Methyläther charakteristisch ist). Die Reingewinnung des Methyläthers scheint an sich schon aussichtslos zu sein, da das pp. dichlorsubstituierte Analogon selbst zur öligen Beschaffenheit und Verschmierung neigt, und das Fehlen des Kernsubstituenten außer der Beständigkeit den Schmelzpunkt[1]) vermutlich stark herabsetzt.

Aus denselben Gründen war wenig Hoffnung vorhanden, das entsprechende *Carbinol* als intermediäre Stufe zum »reaktionsfähigen Monochlorid«:

$$C_6H_5-CH_2-CH=CCl-CH=CH-C_6H_5 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5-CH(OH)-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$$

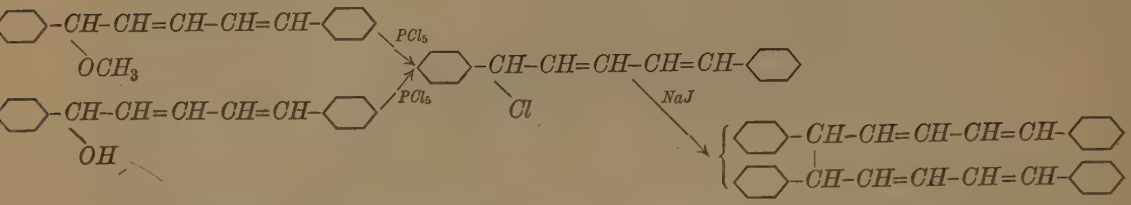
darzustellen, dessen Reingewinnung tatsächlich nicht glückte. Versuche, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Körper öliger

---

gelten, welche bei der ganz analogen Reduktion des pp. Dichlorbenzalacetophenonchlorids weiter unten entwickelt werden.

1) Erfahrungsgemäß schmelzen halogensubstituierte ungesättigte Ketone und ihre Abkömmlinge im Vergleich zu den entsprechenden nichtsubstituierten Körpern relativ hoch (B., **39**, 2998), während Methylätherverbindungen niedrig schmelzen und schwer zur Kristallisation gebracht werden können. Bei den betreffenden Chloriden sind die Schmelzpunkte 103° ($Cl-C_6H_4-CH_2-CH=CCl-CH=CH-C_6H_4-Cl$) und 58° ($C_6H_5-CH_2-CH=CCl-CH=CH-C_6H_5$), so daß für den Äther $C_6H_5-CH(OCH_3)-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ im Vergleich zum Schmelzpunkt von 79° des Äthers $Cl-C_6H_4-CH(OCH_3)-CH=CH-CH=CH-C_6H_4-Cl$ ein Schmelzpunkt von etwa 34° zu erwarten wäre.

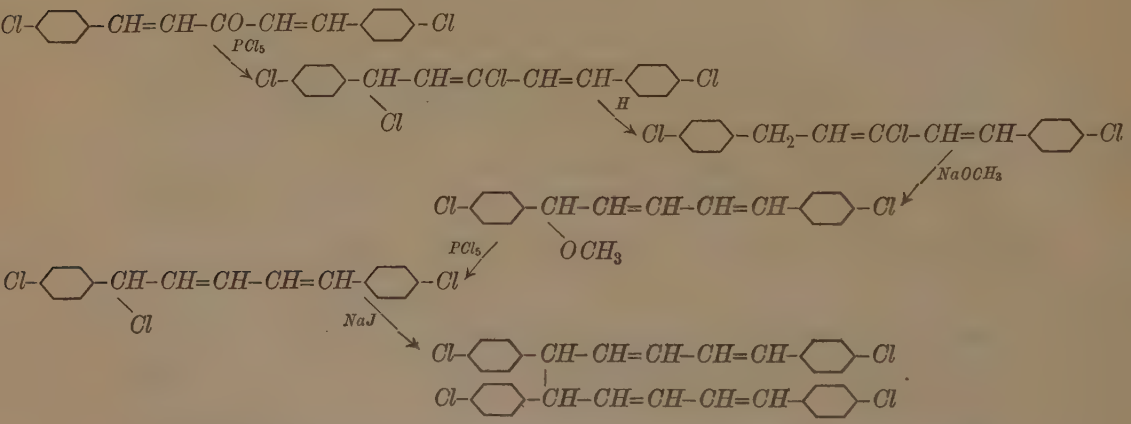
Beschaffenheit zum »reaktionsfähigen Monochlorid« und daraus zum erstrebten Äthanderivat:



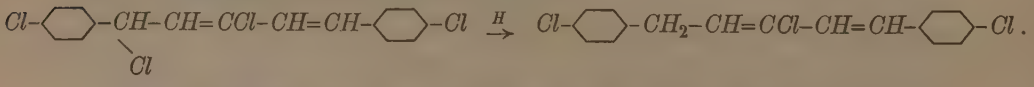
zu gelangen, blieben erfolglos; wenigstens wurden kristallinische Verbindungen nicht erhalten.

Ich ging daher wieder zu den Abkömmlingen des chlorsubstituierten Dibenzalacetons zurück, und die Versuche hatten Erfolg.

Die Reaktionsfolge für diese Reihe ist auf Seite 11 als allgemeines Schema zur Gewinnung von Äthanderivaten bzw. deren Ausgangsmaterial (»reaktionsfähiges Monochlorid«) bereits angegeben worden; mit sämtlichen Zwischenstufen bietet sie das folgende Bild:



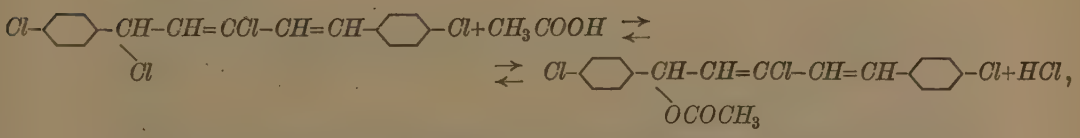
Wie bereits auf Seite 11 erwähnt, läßt sich die Zwischenstufe des Chlormethyläthers durch direkte Reduktion des Ketochlorids zum »Monochlorid« leicht umgehen, und dadurch eine Vereinfachung der Reaktionsfolge und eine Verbesserung der Ausbeute erreichen:



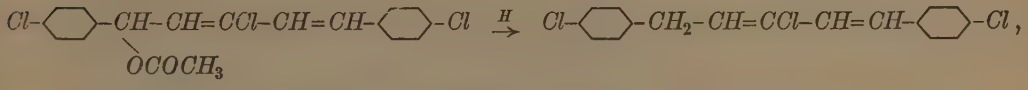
Dabei wurden zwei Methoden, wie sie im experimentellen Teil beschrieben sind, nach vielen Versuchen als die zweckmäßigsten erkannt: einerseits die Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub, das typische Reduk-

tionsmittel für Ketochloride und Abkömmlinge, andererseits die Reduktion mit aktiviertem Aluminiumblech und feuchtem Äther. Letzteres Reduktionsmittel liefert auf sehr bequeme Weise ein schönes Produkt und in einer Ausbeute von etwa 60 % der Theorie, die aber nur bei kleineren Portionen erhalten wird; in größeren Portionen führt die Methode zu ungenügenden Resultaten.

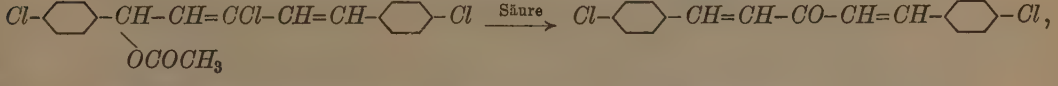
Unter den Reaktionsbedingungen bei Eisessig und Zinkstaub als Reduktionsmittel (Wasserbadtemperatur!) ist es durchaus wahrscheinlich, daß das Ketochlorid in einer anderen Richtung ebenfalls reagieren wird, indem das labile Chlor mit dem Eisessig unter Abspaltung von Salzsäure nach dem von Straus und Ackermann[1]) in der Dibenzalacetonreihe quantitativ nach der Seite seiner Einstellungsgeschwindigkeit untersuchten Reaktionsgleichgewicht:



eine doppelte Umsetzung eingeht, deren Geschwindigkeit infolge der herrschenden Temperatur sehr groß sein dürfte. Der entstehende Ester würde dann zum Teil vom naszierenden Wasserstoff weiter zum Monochlorid reduziert werden:



zum Teil aber auch eine Verseifung zu Keton erfahren:



welche das Ketochlorid mit Eisessig allein nach Versuchen von Straus und Ecker[2]) unvermeidlich erleiden muß.

In wie weit diese Reaktionsfolge in Wirklichkeit zutrifft und mit der direkten Reduktion des Dichlorids zu Monochlorid konkurriert, läßt sich nicht übersehen, ist auch für das Endergebnis der Reaktion nicht von Bedeutung.

Bei Anwendung von Eisessig und Zinkstaub als Reduktionsmethode machte ich noch die merkwürdige Beobachtung, daß ein Zusatz von Kaliumjodid nicht nur die Reaktion außerordentlich beschleunigt, sondern auch

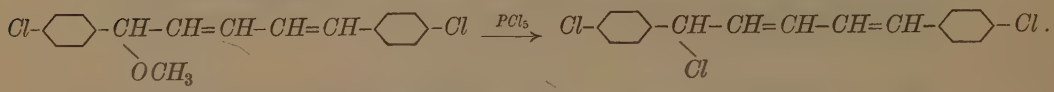
---

1) Straus und Ackermann, B., **42**, 1816 (1909). Allgemein stellt sich bei der Einwirkung von Eisessig auf die Ketochloride meist sehr rasch ein Gleichgewicht nach obigem Schema ein.

2) Straus und Ecker, B., **39**, 2999 (1906). — Straus, A., **393**, 255 (1912) und 315, Anm.

die Ausbeute verdoppelt. Die Wirkung dieses Zusatzes läßt sich wahrscheinlich auf zwei Vorgänge zurückführen, die sich nebeneinander mit der größten Leichtigkeit und gleichzeitig mit der oben erwähnten Einwirkung von Eisessig abspielen können: Einmal kann etwaige gebildete Jodwasserstoffsäure auf das Ketochlorid reduzierend wirken; dann wird wohl gelöstes Kaliumjodid Ersatz des labilen Chlors durch Jod bewirken, und naszierender Wasserstoff dieses entstehende Jodid momentan angreifen. Die Ausbeute, welche merkwürdigerweise 50 % der Theorie nie übersteigt, dürfte auf der oben erwähnten Verseifung zu Keton beruhen[1]).

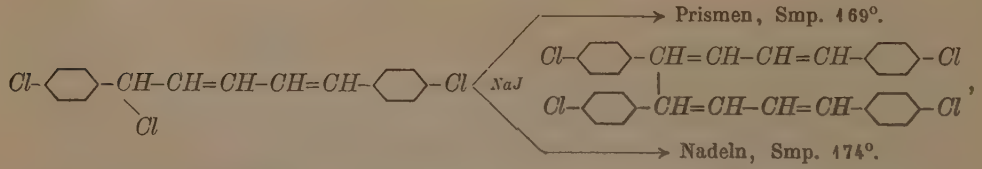
Die letzte Etappe zum Äthan bildet das »isomere Monochlorid«:



Es ist ein sehr reaktionsfähiger und daher schwer isolierbarer Körper; überhaupt scheinen die Bedingungen seines Entstehens recht subtiler Natur zu sein. Unter Umständen ließ sich durch Chlorierung eines analysenreinen Methyläthers, trotz aller Mühe, nur eine grünliche Schmiere erhalten, die das Chlorid offenbar enthielt, aus der es aber nicht rein zu isolieren war.

Für die Darstellung des *Äthanderivates* kommt allein die Methode von Finkelstein in Betracht. Sie ist bequem, rasch und liefert die besten Ausbeuten[2]). Das Chlorid reagiert momentan mit der Natriumjodid-Acetonlösung unter Abscheidung von Jod und Natriumchlorid. Nach Verlauf etwa einer Stunde ist die Umsetzung beendigt unter quantitativer Jodabscheidung, jedoch beträgt die Ausbeute an kristallinischem Rohprodukt nur 43 % der Theorie.

Das Äthanderivat tritt in zwei verschiedenen Kristallformen auf:



die große Kristallisationsfähigkeit zeigen, und deren Trennung und Reingewinnung viel Mühe verursacht hat. Namentlich war die Trennung dadurch besonders erschwert, daß die Schmelzpunkte nur um einige Grade verschieden sind, und die Kristallformen je nach Lösungskonzentration und

---

1) Bei der Beschreibung der ganz analogen Reduktion des pp. Dichlorbenzalacetophenons weiter unten habe ich noch versucht, für diese Tatsache der schlechten Ausbeute an Monochlorid eine zweite Erklärung zu geben, die ebenso berechtigt sein dürfte.

2) Über eine andere Darstellungsmethode durch Einwirkung von Schwermetallen vgl. Dützmann, loc. cit., S. 21, 59.

Lösungsmitteln ganz erheblich wechseln können; auch wurden Mischkristalle vom Schmelzpunkt 165° beobachtet.

Die zwei Isomeren lassen sich nun ineinander überführen: die eine in feinen Nadeln kristallisierende Form ist labil und wandelt sich innerhalb einiger Wochen in die stabilere, in Prismen kristallisierende Form vollständig um; andererseits lieferten die Prismen durch Umkristallisieren zum Teil Nadeln. Es hat sogar den Anschein, als ob unter bestimmten Umständen ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen im gelösten Zustand existierte. Jedenfalls weisen sie gegenüber den entsprechenden chlorhaltigen Äthanen von Dützmann eine gesteigerte Umwandlungsfähigkeit auf, welche dem Fehlen des aliphatischen Chloratoms zu verdanken ist.

Betreffs der vermuteten Dissoziationstendenz zeigen diese Isomeren, in hochsiedenden Lösungsmitteln erhitzt und trocken geschmolzen, keine der Erscheinungen, die für auch schwer dissoziierende Verbindungen charakteristisch sind[1]). Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach dem Siedeverfahren ergab einen normalen Wert des Molekulargewichts. Hoch über den Schmelzpunkt erhitzt, spalten sie in ferner Analogie mit den Dützmannschen Körpern Chlorwasserstoff ab, ein Vorgang, der unter tiefgreifender Zersetzung verläuft und keine isolierbaren Produkte liefert. Die schwach grünlich-gelbe Farbe, die den beiden Körpern hartnäckig anhaftet, könnte, außer durch Verunreinigung, durch die starke Belastung von Doppelbindungen hervorgerufen werden.

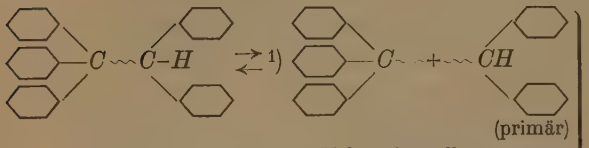
Das Auftreten einer Dimorphie bei diesen einfachen Äthanen und bei den chlorhaltigen Dützmannschen Äthanen bietet in der Tat nichts merkwürdiges; es läßt sich im Sinne der optischen Isomerie der Trauben-Mesoweinsäure auffassen (Zusammentreten von zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen) und ist theoretisch stets zu erwarten. Als unmittelbare Konsequenz dieser Anschauung ist die gegenseitige Umwandlung beider Formen, die im ersten Augenblick etwas überraschendes darstellt, leicht verständlich; sie erinnert an den Gleichgewichtszustand Mesoweinsäure $\rightleftarrows$ Traubensäure, welcher sich unter den verschiedensten Umständen nach rechts oder links verschieben läßt; allein mit dem Unterschied, daß die Umwandlung der phenylierten Äthane sich mit ungemein gesteigerter Leichtigkeit abspielt, und daß die eine Form labil und die andere stabil ist.

Nun lag bei der Betrachtung dieser Erscheinung der Gedanke nahe, daß die gleichen Affinitätsverhältnisse am typischen Kohlenstoffatome, welche bei Benzylchloridabkömmlingen das außergewöhnliche Verhalten des ionogen gebundenen Halogenatoms verursachen, auch für die abnorme Umwand-

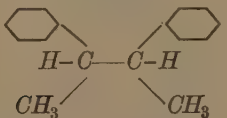
---

1) Schlenk, A., **394**, 178 (1912).

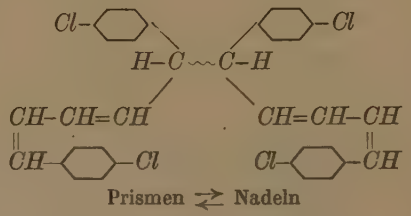
lungsfähigkeit, speziell die spontane Umlagerung der sich von ihnen ableitenden phenylierten Äthanderivate verantwortlich sind. Somit würde die vierte Valenz, die nach Herausnahme des Chlors die beiden Methyle verkettet, noch einen Rest von Dissoziationstendenz besitzen, die sich in den obigen Umwandlungserscheinungen kundgeben, und eine Mittelstellung zwischen ausgeprägter Dissoziation (Fall des Pentaphenyläthans usw.) und Nichtdissoziation nach folgendem Schema einnehmen würde:



Dissoziation; ionogene Valenz in voller Betätigung.



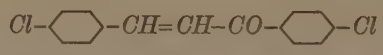
Keine Dissoziation; gewöhnliche Valenz.



Mittelstellung; gegenseitige Umwandlung, schwächere Betätigung der ionogenen Valenz.

War diese Schlußfolgerung richtig, so mußten sich die Umwandlungserscheinungen als Äußerung einer noch schwach vorhandenen Dissoziationstendenz in dem Moment ändern, wo im Äthanderivat die aliphatische Kohlenstoffkette bei gleichbleibenden chlorsubstituierten Phenylkernen um eine Doppelbindung kürzer war; d. h. es mußte in diesem Falle eine Abschwächung (vgl. Seite 8) in der Reaktionsfähigkeit der ionogenen Valenz und, als Folge davon, eine viel geringere, wenn überhaupt noch vorhandene Neigung beider Isomeren zur gegenseitigen Umwandlung stattfinden.

Ich habe nun die entsprechenden Abkömmlinge des pp. Dichlorbenzalacetophenons

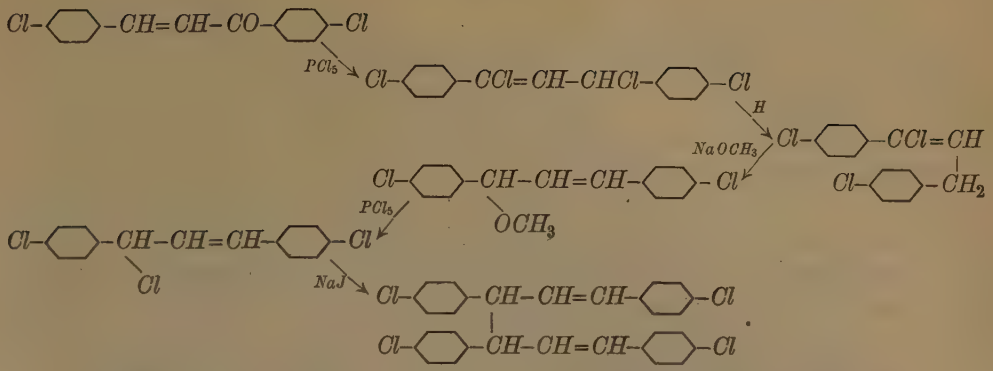


in dieser Richtung untersucht, die hierzu neu dargestellt werden mußten.

Es war anzunehmen, daß auch in diesem Falle die Reaktion durch Abbau des Ketochlorids über die gleichen Zwischenstufen verlaufen würde: reaktionsträges Monochlorid, Umwandlung desselben in das reaktionsfähige Monochlorid, Abspaltung von Chlor unter Verkettung der Reste:

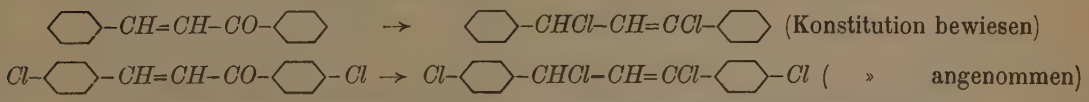
---

1) Schlenk, B., **43**, 3542 (1901).

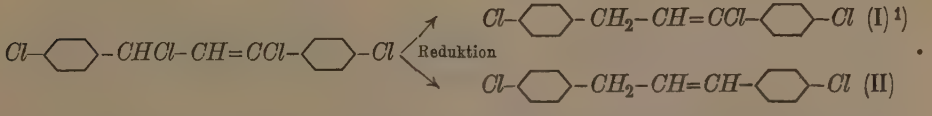


Diese Reaktionsfolge ließ sich am Ende auch durchführen, aber mit dem Unterschied gegen die Abkömmlinge des pp. Dichlordibenzalacetons, daß die einzelnen Stufen, speziell die Reduktion des Ketochlorids hier komplizierter verlaufen, so daß die vollständige Klarlegung jeder einzelnen Etappe viel Mühe verursacht hat, und teilweise neue Wege eingeschlagen werden mußten.

Die unsymmetrischen, nur bei den einfachen Typen bewiesenen Konstitutionsformeln der Ketochloride wurden von Straus ohne weiteres auf die kernsubstituierten Verbindungen, also auch auf das Ketochlorid des pp. Dichlorbenzalacetophenons:



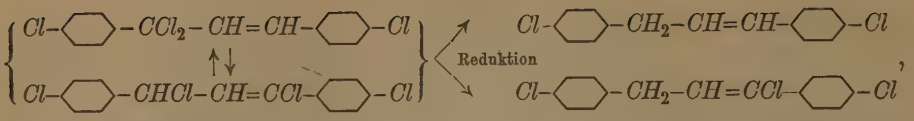
übertragen, da Bildungsweisen und Eigenschaften bisher vollkommen analoge waren. Nun führten zum ersten Male die Untersuchungen in dieser Reihe zu einer abweichenden Beobachtung. Bei der Reduktion des Ketochlorids mit Zinkstaub und Eisessig entstehen zwei Körper; der eine entspricht den früher beschriebenen Monochloriden, die nur noch das reaktionsträge Halogen enthalten (I), der andere ist in der aliphatischen Kette halogenfrei (II); es ist also auch das zweite aliphatisch gebundene Chlor gegen Wasserstoff ersetzt worden:



Diese Erscheinung ließ den Verdacht aufkommen, daß das aus dem Keton erhaltene Chlorid vielleicht ein echtes Ketochlorid in diesem Falle sei, bzw. in gelöstem Zustande in zwei Formen existieren könne:

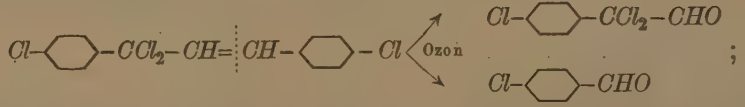
---

1) Konstitution durch Oxydation sichergestellt.

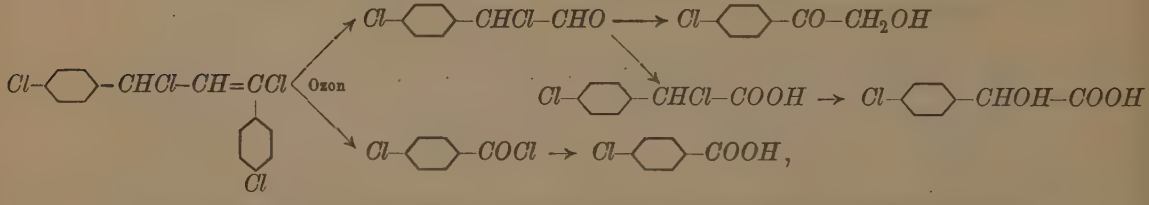


und daß obiger Analogieschluß von Straus sich in struktureller Hinsicht nicht rechtfertigen lasse[1]).

Die Entscheidung dieser Frage wurde wieder durch oxydative Spaltung des Chlorids mit Ozon versucht. In dem Falle der symmetrischen Formel hätte sie p. Chlorphenyldichloracetaldehyd und p. Chlorbenzaldehyd neben Umwandlungsprodukten geben sollen:



statt dessen traten aber ausschließlich p. Chlorbenzoylcarbinol, p. Chlormandelsäure und p. Chlorbenzoesäure auf, die bei der Aufarbeitung entstandenen sekundären Umwandlungsprodukte von p. Chlorphenylchloracetaldehyd, bzw. p. Chlorphenylchloressigsäure[2]) und p. Chlorbenzoylchlorid:



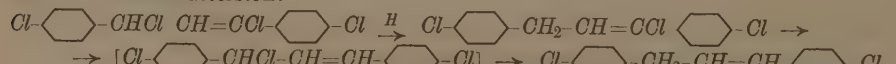
also die gleichen Spaltstücke, wie sie Straus bei seinen Oxydationen der Ketochloride beobachtet hat.

Demnach wäre das Ketochlorid, wenigstens unter den Bedingungen der Oxydation (eingekühlte Tetrachlorkohlenstofflösung), als unsymmetrisch gebaut aufzufassen.

Jedoch sprechen zwei Tatsachen: die Entstehung von Kohlenwasserstoff in einer Menge, die von der Reduktionsdauer vollständig unabhängig ist, und ferner die Unangreifbarkeit des entstehenden Monochlorids[3]) für die Annahme eines Gleichgewichtszustandes:

---

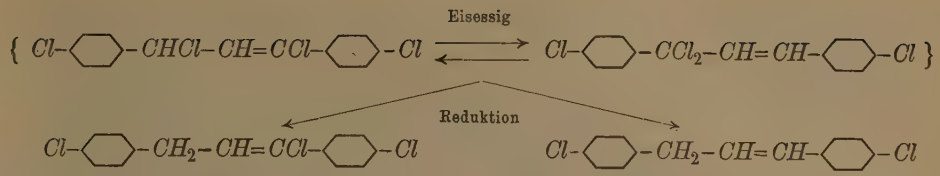
1) Die Hypothese einer weiteren Umlagerung des Monochlorids und seiner Reduktion zum Kohlenwasserstoff:



war aus dem Grunde nicht haltbar, weil das Monochlorid, für sich denselben reduktiven Bedingungen ausgesetzt wie bei der Reduktion des Ketochlorids, keine Spur Kohlenwasserstoff liefert.

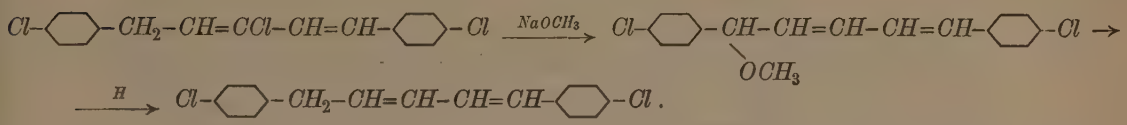
2) Straus, A., **393**, 279 und 280 (1912).

3) Vgl. Anm. 1.



unter den Bedingungen, wie sie während der Reduktion vorhanden sind (heiße Eisessiglösung bei Gegenwart von Zink). Es sei noch erwähnt, daß ein Zusatz von Kaliumjodid wie beim Ketochlorid des pp. Dichlordibenzalacetons (Seite 15) den glatten Verlauf der Reaktion sowie die Ausbeute außerordentlich begünstigt (wobei die Einwirkung des Kaliumjodids wahrscheinlich nach der dort angegebenen Richtung erfolgt), und daß aktiviertes Aluminium als Reduktionsmittel ebenfalls verwendbar ist[1]).

Es scheint nach bisherigen Erfahrungen durchaus möglich, daß die Erscheinungen auch bei den Abkömmlingen des Dibenzalacetons zutreffen, und daß auch für den Zustand dieser Chloride die gleichen Überlegungen gelten. Die Ausbeute an den reaktionsträgen Monochloriden ist nie sehr gut. Zur Erklärung wurde bisher stets angenommen[2]), daß eine gleichzeitige Verseifung zu Keton sich nicht vermeiden lasse, und daß natürlich diese ungesättigten Ketone durch Zinkstaub und heißen Eisessig sofort weiter reduziert würden. Es erscheint aber sehr möglich, daß die obigen Nebenprodukte in der Hauptsache nicht solche Reduktionsprodukte der Ketone, sondern ebenfalls Kohlenwasserstoffe sind. Und die Verhältnisse lägen dann ganz ähnlich; denn das reaktionsträge Monochlorid aus pp. Dichlordibenzalaceton hat bereits Straus zu einem Kohlenwasserstoff reduziert und die Reduktion nur sehr schwer, nämlich über den Methyläther, durchführen können[3]):



Die exakte Feststellung eines derartigen Gleichgewichts bei den Ketochloriden, vor allem in der Abhängigkeit vom Lösungsmittel, böte sehr großes Interesse auch allgemeinerer Natur, und sollte weiter untersucht werden; vielleicht spielt die Gegenwart von Mineralsäure dafür eine Rolle. Sie

---

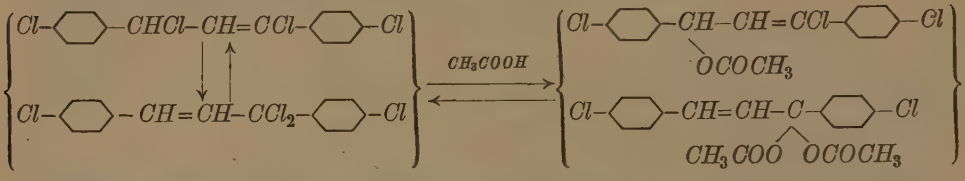
1) Bei der Anwendung von Aluminium als Reduktionsmittel (kalte Ätherlösung) entsteht merkwürdigerweise wiederum nur Kohlenwasserstoff, und zwar in guter Ausbeute, so daß letztere Reduktionsmethode den Vorzug verdient, sobald es auf die Gewinnung des Kohlenwasserstoffs allein ankommt.

2) Vgl. S. 15.

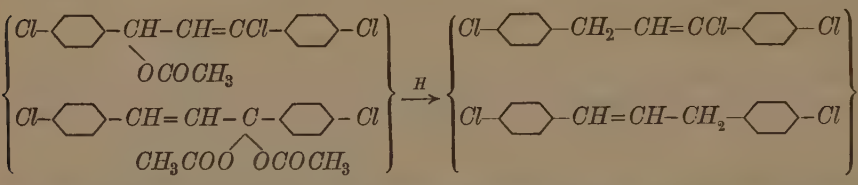
3) Straus, A., **393**, 332 (1912).

würde auch, wie vorläufig bemerkt sei, endlich eine Erklärung geben für die glatte Verseifung der Chloride zu den zugehörigen Ketonen (Seite 15).

Bei dieser Reihe, wie auch bereits beim pp. Dichlordibenzalacetonchlorid auseinandergesetzt wurde, ist die Möglichkeit einer doppelten Umsetzung des reaktionsfähigen Chlors mit Eisessig, unter den Bedingungen der Reduktion, nicht von der Hand zu weisen. Die Reaktion ist im Prinzip für beide Ketochloride die gleiche, nur würde sich hier, wie sich aus diesbezüglichen Messungen[1]) ergibt, das Gleichgewicht



langsamer einstellen. Die entstehenden Ester würden dann weiter reduziert werden



so daß schließlich zwei Vorgänge der Bildung von Monochlorid und Kohlenwasserstoff (einmal durch direkten Ersatz des Halogens durch Wasserstoff, das andere Mal über die Essigester) denkbar wären.

Eine teilweise Verseifung des Ketochlorids zu Keton, von der bereits oben vielfach die Rede war, könnte hier wohl auch möglich sein; infolge der geringeren Reaktionsfähigkeit des Ketochlorids und der wahrscheinlich sehr großen Beständigkeit des Esters gegen verseifende Agenzien[2]) würde sie aber erst bei längerer Einwirkung beginnen können, jedenfalls durch momentane Reduktion des entstehenden Esters auf einen geringfügigen Betrag eingeschränkt werden.

Das *Reduktionsprodukt* des Ketochlorids, das Gemisch von Kohlenwasserstoff und Monochlorid (Seite 19), läßt sich durch Vakuumdestillation ohne Schwierigkeiten reinigen[3]), dagegen nicht in die Komponenten spalten. Die

---

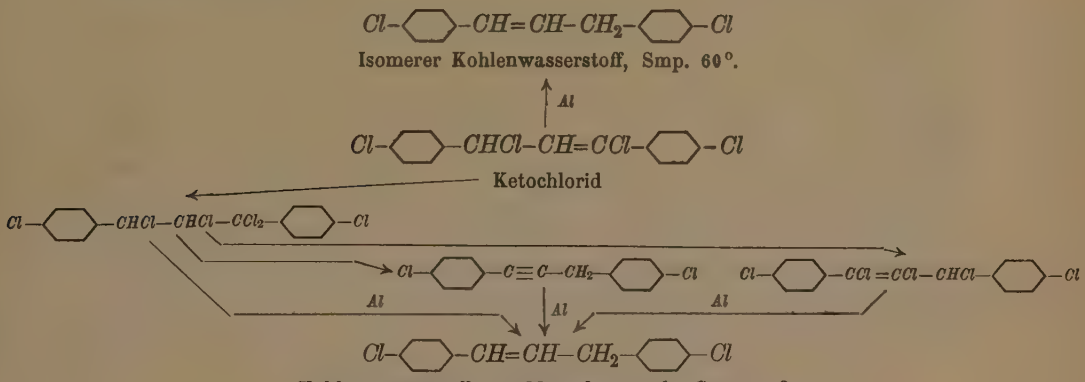
1) Straus und Ackermann, B., **42**, 1816 (1909).

2) Aus dem Verhalten des gleichgearteten Carbinols $Cl-C_6H_4-CH(OH)-CH=CH-C_6H_4-Cl$ zu schließen (vgl. die diesbezüglichen Versuche von Straus, B., **42**, 1821, 2171 (1909).

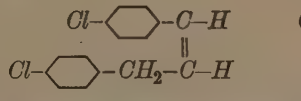
3) Aus dem dunkelbraunen Kolbenrückstand ließ sich ein Nebenprodukt isolieren, das einen auffallend geringen Gehalt an Wasserstoff aufweist, sich gegen Brom gesättigt verhält, einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt und daher komplizierte Ringsysteme enthalten dürfte.

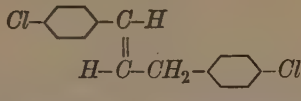
Siedepunkte, Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse zeigen nur geringe Unterschiede; nur durch Ausfrieren (wobei das Monochlorid in der Mutterlauge bleibt), Abpressen auf Ton und wiederholtes Kristallisieren ist der Kohlenwasserstoff in mäßiger Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren.

Der *Kohlenwasserstoff* ist ein farbloser, bei 60° schmelzender, schön kristallisierender Körper, der Brom addiert und Permanganat entfärbt. Er stellt die isomere Verbindung eines anderen von Moscherosch[1]) bereits erhaltenen Kohlenwasserstoffs vom Schmelzpunkt 69° dar, welcher merkwürdigerweise durch Reduktion von verschiedenen Derivaten desselben Ketochlorids mittels aktivierten Aluminiums und bei Gegenwart von Natriummethylat entsteht:



Es kann sich hier nur um eine geometrische Isomerie im Sinne von Stilben-Isostilben handeln:



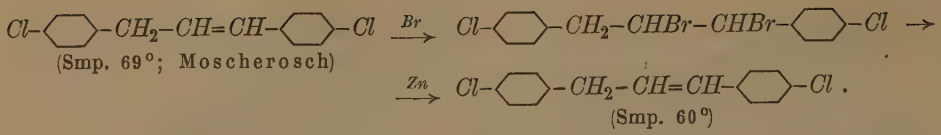


dieselbe ist bei den entsprechenden chlorfreien Propylenderivaten ebenfalls beobachtet worden[2]).

Das niedrig schmelzende Isomere zeichnet sich vor dem anderen besonders durch seine geringe Beständigkeit aus, und scheint die labilere Konfiguration zu sein; jedoch läßt es sich nicht in die höher schmelzende Form überführen. Im Gegenteil zeigte Moscherosch[3]), wie sich der höher schmelzende Kohlenwasserstoff in den anderen von mir dargestellten über das Dibromadditionsprodukt umlagern läßt:

---

1) Moscherosch, Diss. Straßburg 1914, S. 24, 28, 33.
2) Dieckmann und Kämmerer, B., **39**, 3047 (1906).
3) Moscherosch, loc. cit., S. 5.



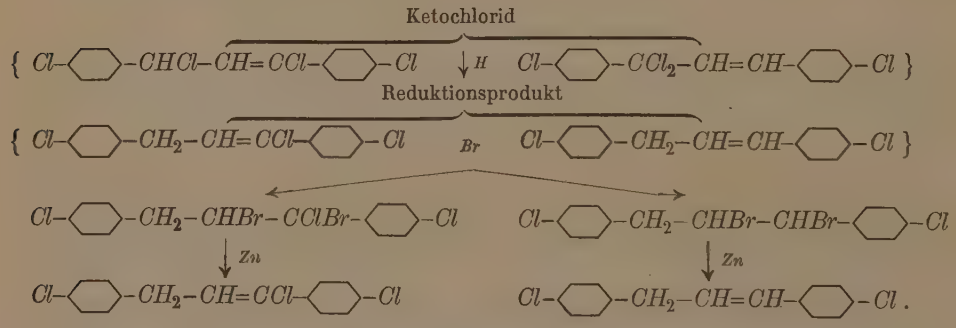
(Smp. 69°; Moscherosch)

(Smp. 60°)

Das *reaktionsträge Monochlorid*, das eigentliche Ziel der Operationen, ist, wie bereits erwähnt, vom Kohlenwasserstoff direkt auf keine Weise zu befreien; die Trennung ließ sich aber über die Bromeinwirkungsprodukte ermöglichen.

Zur Bromierung kommt als Lösungsmittel Eisessig in Betracht; darin verläuft die Einwirkung von Brom auf das durch Vakuumdestillation gereinigte Reduktionsprodukt sehr glatt und in verhältnismäßig guter Ausbeute. Merkwürdig ist, daß die Bromierung in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, namentlich in bezug auf Ausbeute, viel schlechter vor sich geht, und daß dabei das Monochlorid zum größten Teile durch Verschmierung verloren geht. Die Trennung beider Bromadditionsprodukte ist mit Petroläther von bestimmten engen Siedepunktsgrenzen (60°—75°) ohne Schwierigkeit ausführbar, in dem das Dibromid des Kohlenwasserstoffs schwer löslich ist. — Das *Dibromid des Monochlorids* kann auf diesem Wege jedoch nicht analysenrein gewonnen werden[1]), wenn es auch zur weiteren Umsetzung vollkommen verwendbar ist.

Die Rückverwandlung der jetzt getrenuten Bromide in die entsprechenden Ausgangsmaterialien erfolgt leicht durch Abspaltung der Bromatome mittels Zinkstaub und Alkohol:

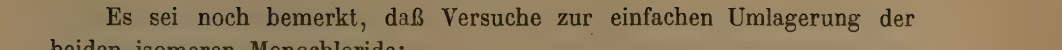


Das Monochlorid wurde mit Ozon abgebaut und zu p. Chlorphenylessigsäure ($Cl-C_6H_4-CH_2-COOH$) oxydiert. Daraus ergibt sich eindeutig seine Konstitution.

---

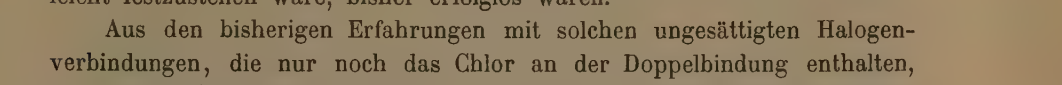
1) Das analysenreine Bromid läßt sich durch Bromierung des reinen Monochlorids leicht zurückerhalten und stellt ein lichtempfindliches, etwas unbeständiges Produkt dar: $Cl-C_6H_4-CH_2-CH=CCl-C_6H_4-Cl \xrightarrow{Br} Cl-C_6H_4-CH_2-CHBr-CClBr-C_6H_4-Cl$.

Es sei noch bemerkt, daß Versuche zur einfachen Umlagerung der beiden isomeren Monochloride:

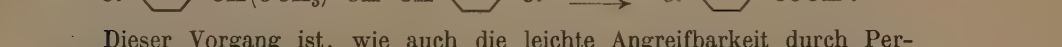


die durch eine einfache Schiebung der Doppelbindung geschehen könnte und experimentell durch die Schwefelsäurereaktion des einen Isomeren leicht festzustellen wäre, bisher erfolglos waren.

Aus den bisherigen Erfahrungen mit solchen ungesättigten Halogenverbindungen, die nur noch das Chlor an der Doppelbindung enthalten, war ein leichtes Reagieren des Monochlorids mit Natriummethylatlösung nach dem Vorbild von Seite 11 zu erwarten; dies trat auch ein, wahrscheinlich unter vorangehender Schiebung der Doppelbindung:



Die Konstitution des *Methyläthers* ist durch seine Oxydation mit Permanganat zu p. Chlorphenylmethoxylessigsäure ($Cl-C_6H_4-CH(OCH_3)-COOH$) bewiesen worden. Es ist ein weißer, empfindlicher, sehr hoch siedender Körper, dessen Reingewinnung nur durch wiederholte Destillation im Hochvakuum gelingt[1]); mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er die charakteristische Farbreaktion solcher Methoxylderivate. Am Lichte zersetzt er sich rasch, scheinbar unter Autoxydation: nach drei Monaten Stehen gelang es aus einem reinen Präparat u. a. p. Chlorbenzoesäure zu isolieren:



Dieser Vorgang ist, wie auch die leichte Angreifbarkeit durch Permanganat um so bemerkenswerter, als in anderen Fällen der Benzalacetophenonreihe[2]) die Äthylenbindung nur sehr schwer addiert, bei Oxydationsversuchen des Körpers $Cl-C_6H_4-CH(OCH_3)-CH=CCl-C_6H_4-OCH_3$[3]) ja sogar nicht angegriffen wird.

Dahin gehört auch die unten erwähnte Erfahrung, daß im Gegensatz zu dem Ketochlorid[4]) das Monochlorid leicht Brom addiert und ein Dibromid bildet[5]).

---

1) Mit dieser Eigenschaft stimmt die oben erwähnte Erfahrung (S. 13), daß Methyläther abkömmlinge nur schwer kristallinisch zu isolieren sind.

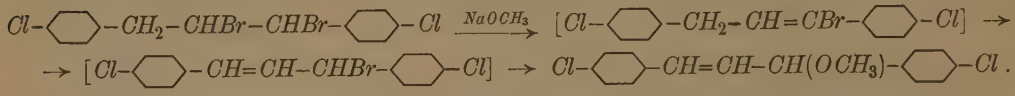
2) Ackermann, Dissertation, Bern 1912, S. 38.

3) Blankenhorn, Dissertation, Straßburg 1913, S. 7.

4) Straus und Ackermann, B., **42**, 1806 (1909).

5) Der von Straus und Ackermann (Anm. 4) aufgestellte Satz über die mangelhafte Additionsfähigkeit der Benzalacetophenonderivate und von Straus und Krier (A., **374**, 133 [1910]) auf die Bromaddition schon wesentlich eingeschränkt, verliert durch diese Tatsache seine Gültigkeit. Nur zeigt die Doppelbindung einen etwas

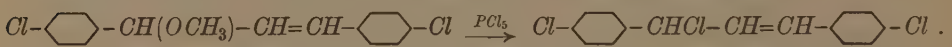
Der durch die Reduktion in den Kohlenwasserstoff umgewandelte Teil des Ketochlorids ist für die Gewinnung des Methyläthers nicht verloren. Es war von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß aus dem Bromeinwirkungsprodukte des Kohlenwasserstoffs durch Umsetzung mit der nötigen Menge Natriummethylat (2 Mole) sich der Methyläther gewinnen lassen würde, der dann über folgende Zwischenstufen entstehen müßte:



Die Zwischenstufen der Reaktion wurden zwar nicht isoliert, der *Methyläther* aber auf diesem Wege erhalten[1]). Die Reingewinnung war in diesem Falle auch nur durch Destillation im Hochvakuum möglich.

Damit war ein wenn auch über Erwarten mühevoller Weg zu dem gesuchten Methyläther geschaffen.

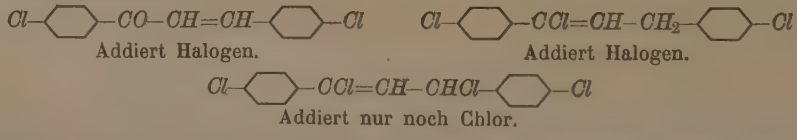
Der Übergang des Methyläthers zum isomeren *reaktionsfähigen Monochlorid* erfolgt leicht und glatt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, wobei das Methoxyl in üblicher Weise durch Chlor ersetzt wird:



Die Reaktion verläuft viel glatter, wie bei den Derivaten des Dibenzalacetons (siehe Seiten 13—14 und 16), auch ist das neue Chlorid viel beständiger und weit weniger empfindlich; Erscheinungen, die, wie schon vielfach erwähnt, mit der Art der Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom zusammenhängen und hier speziell auf das Fehlen der einen Doppelbindung

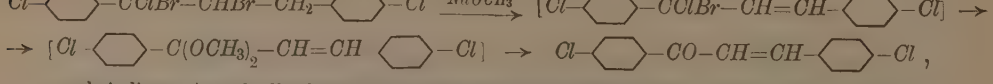
---

gesättigteren Charakter; ihr Additionsvermögen scheint außer durch die Nachbarschaft des Phenyls beeinträchtigt, von dem einwirkenden Halogen und der Anzahl bereits vorhandener Halogenatome:



abhängig zu sein (Fall einer allgemeineren Regel der organischen Chemie; vergleiche das Verhalten des Tolans, Tetraphenyläthylens, α. Dichlorstyrols gegen Halogen).

1) Bei der Umsetzung des Dibromids mit Natriummethylat wurde anfangs eine merkwürdige Bildung des Ketons beobachtet. In der Folge zeigte sich aber, daß letzteres nur dann auftrat, wenn das Dibromid nicht frei von niedrigschmelzendem Bromid war. Demnach dürfte diese Entstehung des Ketons über das Acetal hinweg verlaufen:

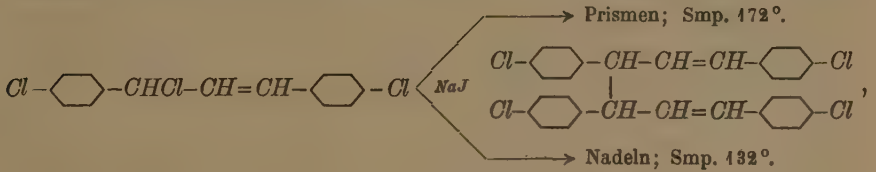


wobei dieses Acetal allerdings ohne Gegenwart von Mineralsäure einen an die allgemeine Verseifung der Acetale erinnernden Abbau erleiden würde.

in der aliphatischen Kette zurückzuführen sind. Die Konstitution des Monochlorids wurde durch Oxydation mit Ozon bewiesen, wobei p. Chlorphenylchloracetaldehyd ($Cl-C_6H_4-CHCl-CHO$) bzw. seine Umwandlungsprodukte entstehen.

Die letzte Reaktion zum *Äthanderivat*, die Einwirkung von Natriumjodid in Aceton, verläuft in der erwarteten Weise und mit einer Ausbeute, deren quantitativer Ausfall mit allen bisher bekannten analogen Reaktionen fremdartig kontrastiert, und mit der relativ geringen Empfindlichkeit des Ausgangsmaterials im Zusammenhang stehen dürfte.

Auch in diesem Falle entstehen die von der Theorie erforderten beiden Isomeren:



deren Trennung infolge der hier einfacher liegenden Verhältnisse leichter gelang als bei den Dibenzalacetonderivaten.

Sollte sich nun bestätigen, daß das abnorme Verwandlungsvermögen, welches für die phenylierten ungesättigten Äthane charakteristisch ist (siehe Seiten 9, 17 und 18), auf einen Rest von Dissoziationstendenz der ionogenen Bindung zurückzuführen ist, so war hier in der Reihe des pp. Dichlorbenzalacetophenons, infolge der kürzeren aliphatischen Kette und des mäßigenden Einflusses des vorhandenen Kernsubstituenten, eine viel geringere Lockerung der die Methyle verbindenden Valenz zu erwarten; d. h. es mußten die gegenseitigen Umwandlungen beider Isomeren viel schwerer eintreten, eventuell ausbleiben.

Diese Vermutung, welche mich, wie schon Seite 18 bemerkt, zur Untersuchung dieser Reihe führte, hat sich nun vollkommen verwirklicht:

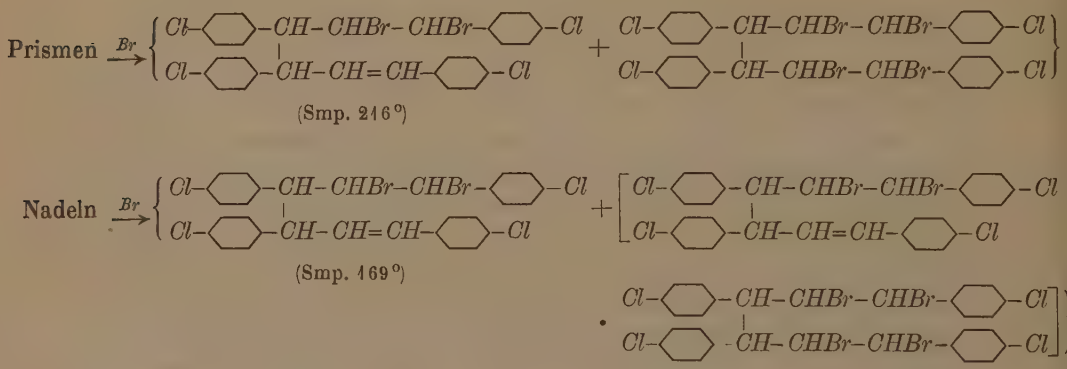
Die isomeren Körper sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig und stabil; auch nach Jahren zeigen sie einen vollkommen unveränderten Schmelzpunkt. Im gelösten Zustand war bis jetzt ebenfalls keinerlei Umwandlungsfähigkeit nachzuweisen. Dagegen ändern sich bei höherer Temperatur die Beständigkeitsverhältnisse vollständig: Werden die reinen Isomeren für sich auf ihre Schmelztemperatur kurze Zeit erhitzt, so liefern sowohl die Prismen wie die Nadeln beim Erstarren ein Gemisch beider Formen derart, daß in der Schmelze ein Gleichgewichtszustand:

$$\underset{(\text{Smp. } 172^\circ)}{\text{Prismen}} \overset{(140^\circ)}{\rightleftharpoons} \underset{(\text{Smp. } 132^\circ)}{\text{Nadeln}}$$

anzunehmen ist, wobei das Gleichgewicht nach links verschoben erscheint. Erhitzen der Schmelze über 140° bewirkt aber rasche Zersetzung, welche bei den Nadeln einzusetzen und infolge der Gleichgewichtsstörung diejenige der Prismen zu bedingen scheint.

Dissoziationserscheinungen, und zwar in der Wärme bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel, wurden hier ebensowenig wie beim chlorfreien Äthan der pp. Dichlordibenzalacetonreihe beobachtet, und die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab einen normalen Wert des Molekulargewichts. Damit stimmt auch die in ganz reinem Zustande vollkommene Farblosigkeit beider Isomeren überein[1]). Hoch über den Schmelzpunkt erhitzt, spalten die Körper ebenfalls Chlorwasserstoff ab, unter tiefgreifender Zersetzung.

Die beiden isomeren Äthane addieren Brom und liefern je neben einem Dibromadditionsprodukt ein Tetrabromadditionsprodukt:



Das aus den Nadeln entstehende Tetrabromid tritt als Molekularverbindung mit dem Dibromadditionsprodukt auf; auch dem Tetrabromid aus den Prismen haftet stets etwas Dibromid an, so daß seine Reingewinnung nicht gelang.

Gelegentlich versuchte ich, auf das reaktionsfähige Monochlorid des pp. Dichlorbenzalacetophenons ein Reagens anzuwenden, das von Thiele und Wanscheidt[2]) angegeben wurde und vorzüglich geeignet erscheint, Wasserstoff und Halogen, die am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind, als Halogenwasserstoff unter Verknüpfung der Reste abzuspalten. Dieses Reagens besteht in der Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf eine

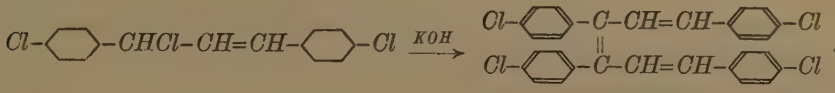
---

1) Vgl. S. 6, Anm. 5.

2) Thiele und Wanscheidt, A., **376**, 270 (1910).

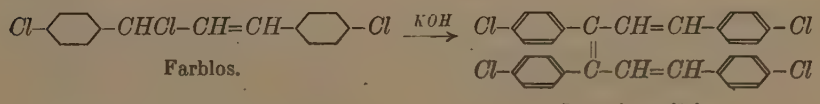
Acetonlösung des das »reaktionsfähige Methylen« $\diagdown CHCl\diagup$ enthaltenden Körpers, wobei die Lösungskonzentration eine wesentliche Rolle zu spielen scheint.

Aus dem Monochlorid war demnach die Entstehung eines Körpers der folgenden Konstitution zu erwarten:

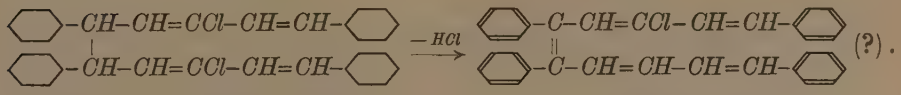


Die Bildung des Kohlenwasserstoffs erfolgte tatsächlich, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, was ja bei der Art der einwirkenden Reagenzien und der Empfindlichkeit des Monochlorids[1]) nicht wunder nimmt.

Der entstandene Körper, dem mit großer Wahrscheinlichkeit obige Struktur zuzuschreiben ist, zeigt nun im festen und gelösten Zustande intensiv grüngelbe Farbe[2]). Sollte sich diese Konstitution bestätigen, so ergibt sich vielleicht von hier aus eine Beziehung zu den bis jetzt noch rätselhaften, ebenfalls intensiv gefärbten Verbindungen von Dützmann, die aus den chlorhaltigen Äthanen durch Chlorwasserstoffabspaltung entstehen und als Produkte einer Stabilisierung des Moleküls erscheinen (Seite 9):



Farblos. Intensiv gefärbt.

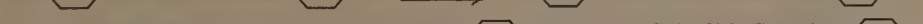


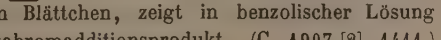
Äthan von Dützmann; farblos. Intensiv gefärbt.

Diese vermutliche Beziehung wäre danach im Sinne einer konstitutionellen Analogie beider Arten Kohlenwasserstoffe zu verstehen.

---

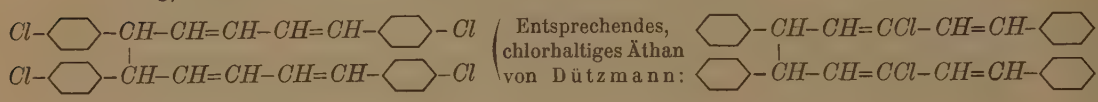
1) Das Monochlorid reagiert mit Methylalkohol in wenigen Augenblicken unter Rückbildung des Methyläthers:



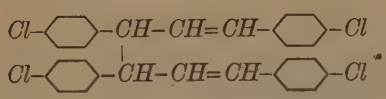
2) Ein Hexatrien analoger Konstitution:  ist bereits bekannt, kristallisiert in gelben Blättchen, zeigt in benzolischer Lösung Fluoreszenzerscheinungen und liefert ein Hexabromadditionsprodukt. (C., 1907 [2], 1411.)

Zusammenfassung.

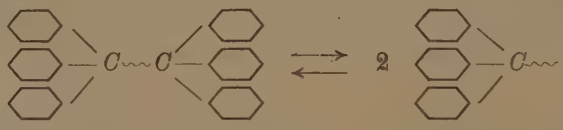
Die in der Arbeit von Dützmann aufgeworfene Frage nach der Dissoziationsfähigkeit von phenylierten ungesättigten Äthanen, wie sie Dützmann als Derivate ungesättigter aromatischer Ketochloride erhielt, war nur durch Darstellung der entsprechenden, in der aliphatischen Kette chlorfreien Verbindung zu beantworten, bei denen die störende Nebenreaktion der Chlorwasserstoffabspaltung vermutlich nicht eintreten konnte. Es gelang, zwei von diesen einfacheren Äthanen darzustellen:



und



Ihre Untersuchung hat nun ergeben, daß Dissoziation im Sinne des Hexaphenyläthans:

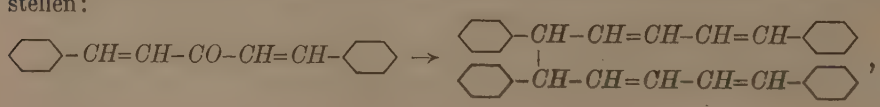


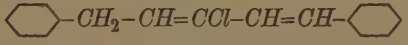
nicht stattfindet.

Diese neuen Verbindungen erscheinen stets in zwei isomeren Formen; an Stelle der erwarteten Dissoziation tritt leichte gegenseitige Umwandlung der Isomeren auf, welche zu einem Gleichgewicht zwischen beiden Formen führt, und als Rest einer noch schwach vorhandenen Lockerung der die beiden Methyle verknüpfenden Valenz aufzufassen ist. Diese ausgeprägte Umwandlungsfähigkeit ist für die bisher untersuchten chlorhaltigen wie chlorfreien, phenylierten, ungesättigten Äthane charakteristisch; sie erscheint als Funktion der Länge des aliphatischen, konjugierten Doppelbindungssystems, und als Funktion der im Benzolkern und in der Kohlenstoffkette vorhandenen Substituenten.

Weiter ist die Dimorphie dieser Verbindungen im Sinne der optischen Trauben-Mesoweinsäure-Isomerie zu verstehen, und durch die Entstehungsweise selbst (Zusammentreten von zwei gleichen asymmetrischen Kohlenstoffatomen) gegeben.

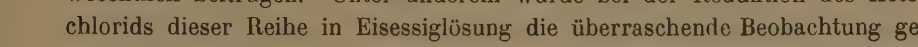
Die erste Absicht, das Äthanderivat des Dibenzalacetons darzustellen:



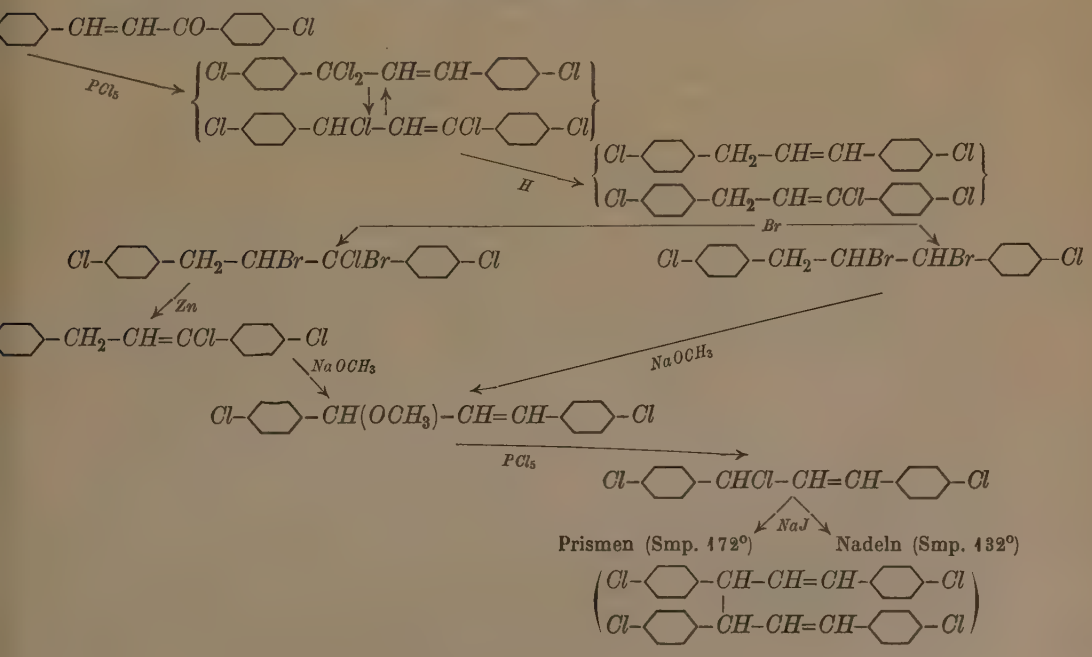
bei dem eine gesteigerte Umwandlungsfähigkeit beider Isomeren ineinander zu erwarten wäre, scheiterte an der Unmöglichkeit, das reaktionsträge Monochlorid  weiter zum Methyläther und zum reaktionsfähigen Monochlorid umzusetzen.

Der Weg zum chlorfreien Äthanderivat des pp. Dichlorbenzalacetophenons mußte vom Ketochlorid aus geschaffen werden, wobei eine Reihe interessanter Beobachtungen gemacht wurden, die zur Kenntnis der Reaktionen ungesättigter aromatischer Ketochloride und ihrer Abkömmlinge wesentlich beitrugen. Unter anderem wurde bei der Reduktion des Ketochlorids dieser Reihe in Eisessiglösung die überraschende Beobachtung gemacht, daß neben dem erwarteten Monochlorid ein Kohlenwasserstoff entsteht, der aus der symmetrischen Form des Ketochlorids abzuleiten wäre:

und zugleich für die Annahme der Existenz eines echten Ketochlorids, also eines Gleichgewichts zwischen beiden Formen:

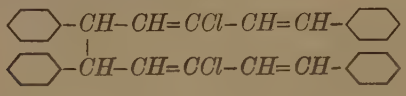


in dem betreffenden Lösungsmittel zu sprechen scheint. Die exakte Feststellung eines derartigen und bei den anderen ungesättigten Ketochloriden auch denkbaren Gleichgewichtszustandes würde großes Interesse auch allgemeinerer Natur bieten. Mit sämtlichen Zwischenstufen bietet die Reaktionsfolge in der obengenannten Reihe das folgende Bild:

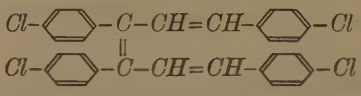


Sämtliche Reaktionsstufen dieser Reihe kennzeichnen sich durch einen besonders glatten Verlauf und eine gute Ausbeute (durchschnittlich 70 bis 100 % der Theorie), doch hat deren Klarlegung viel Mühe verursacht.

Schließlich hat sich zur Entstehung intensiv gefärbter Kohlenwasserstoffe durch Chlorwasserstoffabspaltung aus den chlorhaltigen Äthanderivaten von Dützmann:



durch Darstellung eines ebenso intensiv gefärbten Kohlenwasserstoffes folgender vermutlicher Konstitution:

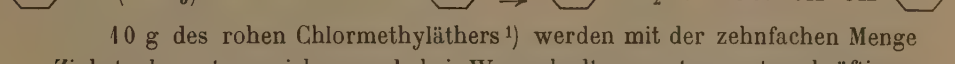


eine Beziehung konstitutioneller Natur ergeben, welche zum Verständnis der Eigenschaften dieser rätselhaften Körperklasse vielleicht helfen könnte.

Experimenteller Teil.

I. Reihe des Dibenzalacetons.

1,5 · Diphenyl — 3 · Chlor — pentadien · 2,4 (sog. Monochlorid).



10 g des rohen Chlormethyläthers[1]) werden mit der zehnfachen Menge Zinkstaub gut verrieben und bei Wasserbadtemperatur unter kräftigem Turbinieren in 200 ccm Eisessig rasch eingetragen. Nach kurzer Zeit (etwa 5 Minuten) ist die Reduktion beendet und die tiefrote Farbreaktion des Methyläthers mit konzentrierter Schwefelsäure verschwunden, bzw. durch eine rötliche Färbung ersetzt. Man filtriert an der Pumpe, wäscht gut mit Äther, entsäuert mit Soda, bei größeren Mengen mit Natronlauge unter Zugabe von Eis, und läßt die gelbe schwach grün fluoreszierende ätherische Lösung 24 Stunden zur Abscheidung einer flockigen Verunreinigung über Kaliumkarbonat stehen. Beim Abdampfen des Äthers erstarrt das Reaktionsprodukt rasch zu großen Kristallen, die mit wenig Petroläther (Siedepunkt 40°—60°) zur Entfernung von Schmieren angerührt werden. Man kühlt ein, filtriert, wäscht mit Petroläther und trocknet auf Ton. Im braunen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Kali aufbewahren. Schmelzpunkt 48°—51°; Ausbeute 7,5 g = 70 % d. Th. Aus der Mutterlauge lassen sich noch kleine Mengen gewinnen.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus eingekühltem Ligroin (prachtvolle quadratische Tafeln), dann zweimal aus absolutem Alkohol (feine Nadeln) kristallisiert; in anderen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich; Smp. 57°—58°. Weißer, lichtempfindlicher Körper, der nach einigen Tagen schon Spuren von Zersetzung zeigt. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt er sich rötlich an.

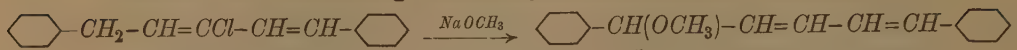
0,1079 g Sbst.: 0,3165 g CO_2; 0,0592 g H_2O.
0,2108 g Sbst.: 0,1202 g $AgCl$.

$C_{17}H_{15}Cl$. Ber. C 80,13; H 5,94; Cl 13,93.
Gef. C 80,00; H 6,14; Cl 14,10.

---

1) Über die Darstellung des Chlormethyläthers aus dem Keton über das Ketochlorid vgl. Straus und Caspari, B., **40**, 2703 (1907).

Versuch zur Darstellung des Methyläthers aus dem Monochlorid.

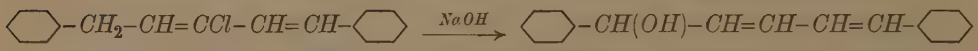


2 g reines Monochlorid wurden in 4 ccm Äther gelöst, mit 100 ccm chlorfreiem 0,5 % Natriummethylat (etwa 3 Mole = dem dreifachen der Theorie) versetzt und unter Rückfluß gekocht. Ein bestimmtes Volum wurde jeweils herauspipettiert, auf Wasser gegossen, die ölige Fällung ausgeäthert und die wässerige Lösung, nach Vertreiben des Alkohols und Äthers auf dem Wasserbad, angesäuert und mit Silbernitrat gefällt.

Quantitative, auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen des abgespaltenen Chlors ergaben, daß nach einstündigem Verkochen mit 0,5 % Methylat (2 Mole) die Umsetzung vollständig ist. Das Reaktionsprodukt ist ein Öl, das eine prachtvoll rote, charakteristische Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure gibt. Obwohl an der Bildung des Methyläthers kein Zweifel bestehen kann, ließ sich aus dem Öl nichts isolieren.

Auch Versuche, aus dem öligen Reaktionsprodukt direkt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid die entsprechende Chlorverbindung zu gewinnen, ergaben kein besseres Resultat.

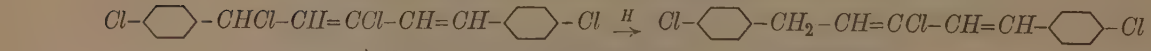
Versuch zur Darstellung des Carbinols aus dem Monochlorid.



Zur siedenden Lösung von 2 g Monochlorid in 70 ccm reinem Aceton wurde eine Mischung von 8 ccm 2 % Natronlauge mit 22 ccm Wasser gegeben und unter Rückfluß gekocht. Die Lösung war fast homogen. Nach Verlauf einer Stunde wurden noch 8 ccm 2 % Natronlauge (2 g Monochlorid brauchen theoretisch 0,32 g $NaOH$ = 16 ccm 2 % $NaOH$) hinzugesetzt und $1\frac{1}{2}$ Stunden weiter erhitzt. Die Lösung war homogen geworden. Es wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther über Kaliumkarbonat getrocknet. Das Reaktionsprodukt bildet ein gelbes Öl, aus dem sich nichts gewinnen ließ. Daß die Bildung des Carbinols eingetreten war, ging aus dem reichlichen Niederschlag hervor, den das Waschwasser mit Silbernitrat gab, weiter aus der Farbreaktion des Öles mit konzentrierter Schwefelsäure, die mit derjenigen des zugehörigen Methyläthers identisch war (vgl. oben).

II. Reihe des pp. Dichlordibenzalacetons.

Reduktion des pp. Dichlordibenzalacetonchlorids.



a) **Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig.**

5 g Ketochlorid[1]) werden mit etwa 60 g Zinkstaub innig verrieben und unter heftigem Turbinieren bei Wasserbadtemperatur in 150 ccm Eisessig,

[1]) Zur Darstellung des Ketochlorids vgl. Straus und Ecker, B., **39**, 2998 (1906).

der bereits mit 5 g fein gepulvertem Kaliumjodid versetzt war, rasch eingetragen. Die Reduktion, deren Verlauf man durch die Farbreaktion der Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure verfolgen kann, ist in 5 Minuten vollendet und die blaue Farbreaktion des Ketochlorids durch eine unscheinbare grünliche Färbung ersetzt. Man saugt vom Zinkstaub ab, wäscht gut mit Äther, entsäuert mit Soda, bei größeren Mengen mit Natronlauge unter Eiszusatz, und trocknet die schwachgelbe, klare Ätherlösung über Kaliumkarbonat. Das nach Abdestillieren des Äthers kristallisierende Rohprodukt wird mit etwas Äther-Petroläther (Sdp. 40°—60°) von schmierigen Nebenprodukten[1]) befreit, abfiltriert und auf Ton getrocknet. Smp. 93° bis 95°; Ausbeute 2,1 g = 47 % d. Th.

Aus Äther-Petroläther (Sdp. 40°—60°) umkristallisiert, zeigt das Monochlorid den Schmelzpunkt von 102°—104°. Die Mischprobe mit einem durch Reduktion des Chlormethyläthers[2]) gewonnenen Präparates ergab Identität.

Durch folgende Aufarbeitung läßt sich aus der Mutterlauge noch 1 g Rohprodukt gewinnen: Man löst in Aceton, verdünnt mit Äthylalkohol und läßt stehen. Nach Ausscheidung des Körpers können noch durch Verdünnung mit Alkohol bzw. Wasser weitere Mengen gefällt werden. Dieses rohe Monochlorid kristallisiert man nachher aus Äther-Petroläther um.

b) **Reduktion mit aktiviertem Aluminium.**

Aluminiumblatt[3]) wird mit 10 % Natronlauge kurze Zeit (1 Min.) blankgeätzt, mit Wasser gut ausgewaschen, dann mit 1 % wässeriger Sublimatlösung etwa 1 Minute angerührt und hierauf rasch mit Wasser gewaschen.

Das so aktivierte Aluminium wird zwischen Filtrierpapier gut getrocknet und in 200 ccm, mit 4 g Ketochlorid versetzten wassergesättigten Äther geworfen. Durch tropfenweise Zugabe von Wasser wird für Fortdauer der Wasserstoffentwicklung gesorgt. Auch hier läßt sich der Verlauf der Reduktion durch Beobachtung der Farbänderung der ätherischen Lösung und der Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure gut verfolgen. Nach etwa 16 Stunden wird die grünlichgelb gewordene ätherische Lösung vom Schlamm abfiltriert und abdestilliert. Mit Petroläther (Sdp. 20°—40°)-Äther angerieben, erstarrt das Monochlorid zu einem gelblichen Kristallbrei. Smp. 100°—102° (Mischprobe positiv); Ausbeute 2 g = 57 % d. Th.

Bei größeren Portionen wie 4 g liefert diese Reduktionsmethode sehr schlechte Ausbeuten; auch längeres Reduzieren hat keine Verbesserung der Ausbeute zur Folge.

Wesentlich rascher, in etwa 8 Stunden, verläuft die Reduktion, wenn

---

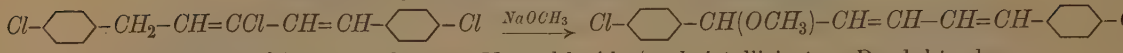
1) Vgl. hierüber theoretischen Teil S. 16.

2) Straus, A., **393**, 314 (1912).

3) Aluminiumblatt (0,1 mm dick) von der Aluminiumfabrik in Neuhausen.

unter sonst unveränderten Bedingungen mit der Turbine gerührt wird. Smp. 100°—102°; Ausbeute 2 g.

Überführung des Monochlorids in den Methyläther.

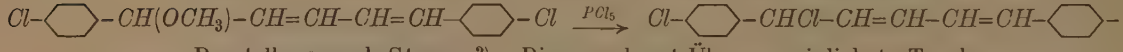


10 g feinst gepulvertes Monochlorid (umkristallisiertes Produkt der Zinkstaubreduktion) werden zu einem bereits siedenden Gemisch von 4 ccm 10 % Natriummethylat und 70 ccm Methylalkohol gegeben, und 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Man gießt in Wasser, isoliert mit Äther und trocknet über Kaliumkarbonat. Das ölige Reaktionsprodukt erstarrt rasch beim Anreiben mit Methylalkohol. Ausbeute an Rohprodukt 8,5 g, an umkristallisiertem Körper 6 g.

Der Methyläther ist empfindlich und kann in rohem Zustand nicht aufbewahrt werden. Die Umkristallisation erfolgt nach den Angaben von Straus[1]).

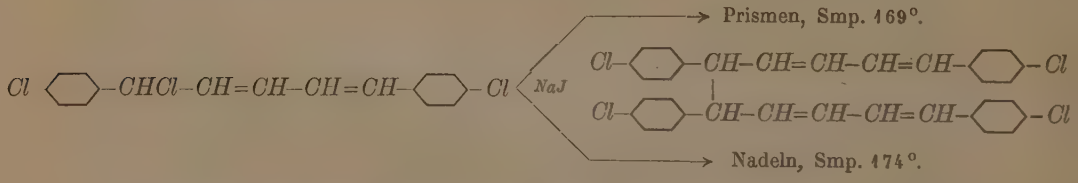
Das durch Aluminiumreduktion gewonnene Monochlorid lieferte bisweilen einen zur weiteren Umsetzung, trotz aller Reinheit, unbrauchbaren Methyläther.

Isomeres (reaktionsfähiges) Monochlorid aus dem Methyläther.



Darstellung nach Straus[2]). Diese verlangt Übung, peinlichste Trockenheit und Reinheit von Materialien und Gefäßen. Bisweilen war, wie oben bemerkt, trotz aller Anstrengungen nur eine unbrauchbare Schmiere zu erhalten.

1, 5, 6, 10 · p. Chlorphenyl — decatetren · 2, 4, 8, 10 (sog. Äthanderivat).



Die zur Umsetzung verwendete Lösung von Natriumjodid in Aceton wurde nach den Angaben von Finkelstein[3]) hergestellt. Zur quantitativen Bestimmung des abgeschiedenen Jods wurde folgendermaßen verfahren: Die genau abgewogene Menge des reinen Monochlorids wurde in wenig Aceton gelöst und mit der vierfachen theoretischen Menge einer $^{n}/_{1}$-Jodnatrium-Acetonlösung versetzt. Jodabscheidung und Trübung durch

---

1) Straus, A., **393**, 317 (1912).
2) Straus, A., **393**, 325 (1912).
3) Finkelstein, B., **43**, 2528 (1910).

Chlornatriumbildung erfolgte sofort. Nach bestimmter Zeit (bei dem hier folgenden Versuch 30 Minuten) wurde das ganze quantitativ in überschüssige $^n/_{10}$-Thiosulfatlösung hineingegossen und das unverbrauchte Thiosulfat mit $^n/_{10}$-Jodlösung zurücktitriert.

Substanz Gramm	$^n/_1$ — NaJ ccm	Zeit Minuten	Verbrauch an $^n/_{10}$-Thiosulfat ccm	*Cl* gef. %	*Cl* ber. %
0,477	4	30	11,1	8,2=77 % d.Th.	11,0

Zur Darstellung im großen löst man 5 g Monochlorid in wenig reinem Aceton und versetzt mit 40 ccm $^n/_1$-Natriumjodid-Acetonlösung. Nach einigen Stunden Stehen gießt man in Wasser, nimmt nach Zusatz von Thiosulfat die ölige Fällung in Äther auf und trocknet über Chlorcalcium. Das ölige Reaktionsprodukt wird mit wenig Äther angerieben und zur vollständigen Kristallisation längere Zeit stehen gelassen. Ausbeute 2 g = 43 % d. Th.

Durch längeres Stehen der Mutterlauge scheiden sich langsam weitere kleine Mengen aus.

Zur Umkristallisation des Rohprodukts löst man in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff, übergießt mit dem dreifachen Volumen an Petroläther (Sdp. 20°—40°) vorsichtig, so daß zwei Schichten entstehen, und läßt über Nacht stehen. Auf diese Weise lassen sich zweierlei wohlgebildete Kristallformen erhalten: feine Nadeln und kleine wasserhelle Tafeln, deren Trennung mechanisch aber unausführbar ist. Smp. 163°—165°, klar 168°. Das Gemisch lieferte folgende Analyse:

0,1655 g Sbst.: 0,4336 g CO_2; 0,0706 g H_2O.
0,1445 g Sbst.: 0,1442 g $AgCl$.

$C_{34}H_{26}Cl_4$. Ber. *C* 70,83; *H* 4,55; *Cl* 24,62.
Gef. *C* 71,40; *H* 4,77; *Cl* 24,69.

Trennung.

Man löst das Rohprodukt in kochendem Benzol. Bei langsamer Abkühlung und sorgfältiger Vermeidung jeder Erschütterung scheidet sich zunächst das eine Isomere (I) in dicken, teilweise zu kleinen Drusen vereinigten Prismen aus. Sobald diese erste Kristallisation beendet ist, was man an dem Auftreten des zweiten Isomeren (II) in Form eines pulverigen Niederschlags erkennt, gießt man um und schlämmt das etwa ausgeschiedene Pulverige mit wenig Benzol ab. Das ausgeschiedene Isomere I wird nun in kochendem Benzol wieder aufgelöst und die Operation nach Bedarf wiederholt. Zum Schluß kristallisiert I in kleineren zusammenhängenden Kristallen aus.

Die umgegossenen Benzollaugen liefern durch längeres Stehen das

Isomere II. Durch Einengen der Mutterlaugen gewinnt man noch weitere Mengen von beiden Isomeren.

Kurz nach der Kristallisation aus Benzol zeigt Körper I einen Schmelzpunkt, dessen Eigentümlichkeit auf einem Gehalt an Kristallbenzol beruhen dürfte: 138° stürmische Dampfbildung und teilweises Schmelzen, 168° klar. Nach 4 Stunden zeigt es nur noch Sinterspuren bei 138°; Smp. 169°—171°, klar 174°.
Schmelzpunkt von Kristallisation I (Tafeln): veränderlich, zwischen 166°—171°, klar bis 174°; trübe, gelbliche Schmelze.
Schmelzpunkt von Kristallisation II (Pulveriges): etwa 165°.

Beide Kristallisationen stellen noch Gemische dar, die zur Reingewinnung umkristallisiert werden müssen.

Umkristallisation.

Man löst beide angereicherten Isomeren in möglichst wenig heißem Schwefelkohlenstoff, fügt noch etwas Lösungsmittel hinzu und vermischt mit Petroläther (Sdp. 40°—60°) im Verhältnis 1 (CS_2) : 2—3. Man läßt unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erschütterung längere Zeit stehen. (Will man größere Kristalle erhalten, so löst man in viel Schwefelkohlenstoff und wenig Petroläther.)

Kristallisation I (Tafeln aus Benzol) liefert lange, farblose bis gelbliche Nadeln; Smp. 172°—174°, klare, grünliche Schmelze. (Vorsichtig und langsam erhitzen: große spez. Wärme!) Die Nadeln zeigen je nach der Konzentration der Lösung etwas verschiedenes Aussehen, aber identischen Schmelzpunkt: Aus konzentrierter Lösung durch rasche Kristallisation: lange, feine Nadeln. Aus verdünnter Lösung durch langsame Kristallisation: breite, kurze Nadeln, teilweise einzeln, teilweise in strahlenförmigen Aggregaten angeordnet.

Bisweilen können beide Kristallgestalten nebeneinander auftreten. Durch wiederholtes Kristallisieren aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther lassen sich die Nadeln ganz rein erhalten; Smp. 174°.

Kristallisation II (Pulveriges aus Benzol) liefert gelbe Tafeln (Prismen); Smp. 169°—172°, unklare grünliche Schmelze. (Vorsichtig erhitzen!) Zur Analyse wurden die Prismen viermal aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther (Sdp. 40°—60°) im Verhältnis 1 : 1 umkristallisiert. Wunderschön gebildete grünliche Prismen; Smp. 169°—170°. Die Mischprobe mit den Nadeln schmilzt nur 2—3° tiefer.

5,562 mg Sbst.: 14,43 mg CO_2; 2,22 g H_2O.
4,962 mg Sbst.: 4,93 mg $AgCl$.

$C_{34}H_{26}Cl_4$. Ber. C 70,83; H 4,55; Cl 24,62.
Gef. C 70,76; H 4,47; Cl 24,58.

Molekulargewicht (ebulliosk. Bestimm. nach Beckmann in Benzol).
0,2056 g Sbst. in 12,59 g Benzol ($C = 2{,}57$). Sdp.-Erhöhung: 0,073°.
Mol.-Gew. Ber. 576; gef. 584.

Aus der Schwefelkohlenstoffmutterlauge erhält man durch Eindampfen, Auflösen des Rückstandes in Schwefelkohlenstoff-Petroläther, außer kleinen Nadeln, sehr kleine, flache Kristalle von rhombischem Aussehen (wahrscheinlich Mischkristalle, ein drittes, optisches Isomere). Smp. 165° bis 166°.

Die gelbliche Farbe, die den Präparaten bisweilen hartnäckig anhaftet, rührt vom Schwefelkohlenstoff her, ist jedoch ohne Einfluß auf den Schmelzpunkt. Aus jedem Präparat des reinen Äthans scheinen sich durch Wiederauflösen in Benzol beide Isomeren als Art eines Gleichgewichts zurückzubilden.

Umwandlung.

a) *Nadeln (Smp. 174°)* → *Prismen (Smp. 169°)*. Nach 3 wöchentlichen Stehen am Lichte zeigen die Nadeln einen veränderten Schmelzpunkt: 170°—171°, klar 172°. Nach 3 Monaten ist der Schmelzpunkt noch weiter verändert: 169°—170°, und die Umwandlung praktisch vollendet; die Kristallgestalt bleibt dabei unbeeinflußt. Durch zweimalige Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther (Sdp. 40°—60°) werden wohlgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 169°—170° (Mischprobe positiv) erhalten.

Die Gewinnung von Prismen (Smp. 169°) ist also dadurch sehr vereinfacht, daß man das Rohgemisch (Seite 37) monatelang stehen läßt, und aus Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Petroläther umkristallisiert. Aus der Mutterlauge lassen sich gewöhnlich einige Nadeln vom Isomeren II (Smp. 174°) isolieren, auch dann, wenn das Rohgemisch über ein Jahr gestanden hat.

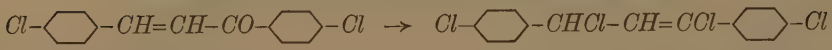
b) *Prismen (Smp. 169°)* → *Nadeln (Smp. 172°—174°)*. Man löst reine Prismen (Smp. 169°) in heißem Schwefelkohlenstoff und verdünnt mit Petroläther (Smp. 40°—60°). Nach einigen Tagen Stehen haben sich Prismen (Smp. 168°—170°) zu unregelmäßigen Gebilden am Boden des Gefäßes gesammelt, während sich am Rand der Flüssigkeit, am Ort der zweckmäßigsten Konzentration Nadeln gebildet haben (Smp. 172°—173,5°; Mischprobe mit reinen Prismen: 165°—166°).

Versuch zur Dissoziation des Äthans.

0,2 g gelbliche Prismen (Smp. 169°—170°) wurden in 12 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Die anfänglich gelbliche Färbung verstärkte sich nicht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Anreiben des Rückstandes mit wenig Petroläther (Sdp. 40°—60°) ließ sich der Körper quantitativ und mit fast unverändertem Schmelzpunkt (168°—170°) zurückgewinnen.

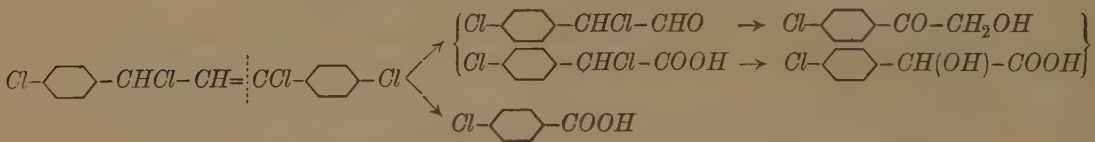
III. Reihe des pp. Dichlorbenzalacetophenons.

Ketochlorid des pp. Dichlorbenzalacetophenons[1]).



Zu 30 g Keton[2]) gießt man 120 ccm frisch destilliertes Benzol und erhitzt auf dem Wasserbade zum Sieden; 22 g Phosphorpentachlorid werden dann in einer Portion eingetragen, und die Lösung noch $1^1/_2$ Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Der ölige Rückstand wird in nicht zu wenig Petroläther (Sdp. 20°—40°) aufgenommen und nach einigem Stehen von unangegriffenem Keton abfiltriert. Nach Einkühlen und Anreiben mit dem Glasstab kristallisiert das dann Ketochlorid aus. Das Rohprodukt ist gut haltbar und zur Reduktion genügend rein. Die Mutterlauge läßt sich zur Reduktion ebenfalls verwenden, wird aber zweckmäßig getrennt aufgearbeitet.

Oxydation des Ketochlorids mit Ozon.



Über die Durchführung und Aufarbeitung der Oxydation mit Ozon sei auf die von Straus[3]) angegebene Methode verwiesen.

Oxydiert wurden 7 g vom Smp. 54°—55° in 100 ccm gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff. Das Ozonid scheint durch die Behandlung mit feuchter Kohlensäure wenig gespalten zu werden. Nach Absaugen des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur roch der Rückstand intensiv nach Benzoylchlorid; es wurde eine Probe mit Methylalkohol gekocht und p. Chlor-Benzoesäureester durch den Geruch nachgewiesen. Die charakteristische Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure war fast verschwunden.

Erste Spaltung. Nach eintägigem Stehen des Oxydationsprodukts mit Wasser wurden isoliert: 2 g Säuren, die mit der zweiten Spaltung zusammen verarbeitet wurden.

Zweite Spaltung. Nach Abtrennen der 2 g Säuren wurde der neutrale Rückstand (5,5 g) gut zerdrückt und 7 Stunden mit Wasser gekocht. Diese Spaltung lieferte 4 g Säuren.

Die vereinigten Säuren (6 g) wurden mit 150 ccm Wasser versetzt, und durch Zusatz von chlorfreiem, überschüssigem Natriumbikarbonat und

---

1) Straus und Ackermann, B., **42**, 1813 (1909).
2) Dieselben, B., **42**, 1812 (1909).
3) Straus, A., **393**, 278 (1912).

halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. In der Lösung war jetzt abgespaltener Chlorwasserstoff nachzuweisen. Durch starkes Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure schied sich p. Chlorbenzoesäure aus. 3 g; Smp. 235°—236°; Mischprobe (mit Säure vom Smp. 234°—235°): 234°—235°.

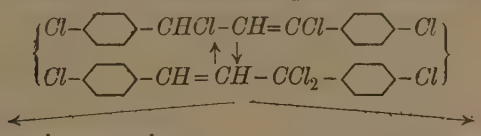
Das Filtrat, mit Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert, lieferte 1,9 g p. Chlormandelsäure vom Smp. 112°—114°. Aus viel Benzol umkristallisiert: 1,5 g; Smp. 119°—121°; Mischprobe (mit Säure vom Smp. 117°—119°): 119°—121°. Die Benzolmutterlauge enthielt noch mit p. Chlorbenzoesäure reichlich verunreinigte p. Chlormandelsäure.

Die *Bisulfitlaugen* wurden mit Schwefelsäure zersetzt (eine alkalische Zersetzung ist bei der Alkaliempfindlichkeit des zu isolierenden Produktes unzulässig), ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Aus dem bis zu einigen Kubikzentimetern Rückstand abdestillierten Äther kristallisierte p. Chlorbenzoylcarbinol[1]) in feinen glänzenden Nadeln aus. Smp. 120°—121° unter Rotfärbung und vorheriger partieller Sublimation; Mischprobe positiv (Mischprobe mit p. Chlormandelsäure: 90°—95°).

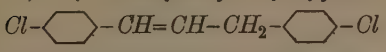
Der *neutrale Rückstand* (0,7 g) der zweiten Spaltung wurde nicht verarbeitet.

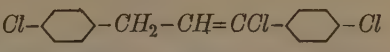
Reduktion des pp. Dichlorbenzalacetophenonchlorids.

a) **Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub.**



1,3 · p. Chlorphenyl — propylen.





10 g Ketochlorid werden mit überschüssigem Zinkstaub (etwa 120 g) gut verrieben, und bei Wasserbadtemperatur unter heftigem Turbinieren in 250 ccm Eisessig rasch eingetragen. Der Eisessig wurde vorher mit 3 g fein gepulvertem Kaliumjodid versetzt. Durch Nachgießen von Eisessig sorgt man für Erhaltung des Flüssigkeitsvolumens. Nach 20—25 Minuten ist die Reduktion beendet und die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure durch eine rosabraune Färbung ersetzt. Man saugt vom Zinkstaub ab, wäscht gut mit Äther, entsäuert mit verdünnter Natronlauge unter Zugabe von Eis und trocknet die Ätherlösung über Kaliumkarbonat.

Destillation. Der gelbe, grünlich fluoreszierende Ätherrückstand wird in einem geräumigen Kolben nach Claisen einer Vakuumdestillation

---

1) Von Straus synthetisiert (A., **393**, 330 [1912]).

unterworfen. Diese Destillation verlangt Erfahrung, Geduld und Geschicklichkeit.

Man wartet anfangs geduldig, bis die je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials mehr oder weniger stark einsetzende Zersetzung von Nebenprodukten aufgehört hat. Dieser Zeitpunkt ist durch das Verschwinden der Nebelbildung in der Vorlage und das nachträglich beginnende Sieden leicht festzustellen. Stoßen findet sehr leicht statt, wird aber eingeschränkt, indem man mit der vollen Flamme eines gutziehenden Brenners ausschließlich die oberen Schichten der Flüssigkeit und durch kreiselnde Bewegung direkt erhitzt; die Kapillare darf auch nicht zu eng sein.

Der Siedepunkt weist je nach der Reinheit des Ketochlorids und den Bedingungen der Reduktion kleine Verschiedenheiten auf; durchschnittlich siedet das Gemisch unter 12 mm Druck von 210° bis 240°. Beispielsweise lieferten 90 g Ketochlorid einige Tropfen Vorlauf (Sdp. 210°—222°); bei 223°—224° siedete die Hauptmenge (50 g), und bei 225°—235° gingen 9 g eines grünlich gefärbten Nachlaufs über. In einem anderen Falle lieferten 275 g Chlorid eine bei 223°—233° (unter 12 mm Druck) siedende Hauptmenge von 150 g und 14 g Nachlauf (Sdp. 234°—240°).

Vor- und Nachlauf werden vereinigt und ebenfalls zur Bromierung verwendet. Eine zweite Destillation ist nur dann notwendig, wenn durch Stoßen und Überspritzen das Destillat verunreinigt worden ist. Die Ausbeute samt Vor- und Nachlauf ist etwas schwankend, im Durchschnitt 76 % d. Th. (berechnet auf 50 % Kohlenwasserstoff und 50 % Monochlorid).

Isolierung des Kohlenwasserstoffs[1]). 20 g des zwischen engeren Siedepunktsgrenzen aufgefangenen Öles wurden einige Zeit eingekühlt, wobei der Kohlenwasserstoff langsam in langen Nadeln herauskristallisierte. Reiben mit einem Glasstab beförderte die Ausscheidung. Der Kristallbrei wurde dann auf vorgekühltem Ton abgepreßt und das ganze einige Stunden zum Einsaugen der hauptsächlich aus dem Monochlorid bestehenden Mutterlauge bei dieser Temperatur stehen gelassen. Der Kohlenwasserstoff blieb in harten langen Nadeln zurück. Ausbeute 8 g. Das so gewonnene Rohprodukt[2]) wurde in 25 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, und durch langsames Erkalten zur Kristallisation gebracht, schließlich durch Einkühlen zur weiteren Ausscheidung gezwungen, Es wurde abfiltriert und zweimal mit eingekühltem Alkohol gewaschen; Smp. 53°—54°.

Zur Analyse wurde der Körper noch zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert und schließlich mit wenig Petroläther (Sdp. 20°—40°) zur

---

1) Soll das ölige Destillationsprodukt ausschließlich zur Gewinnung von Methyläther benutzt werden, so kann die Isolierung des Kohlenwasserstoffs umgangen und sofort nach Seite 44 weiter verfahren werden.

2) Die Operation des Abpressens auf vorgekühltem Ton ist nicht zu umgehen.

Entfernung eines hartnäckig anhaftenden Öles ausgewaschen. Smp. 60°, schwer löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Mischprobe mit dem Kohlenwasserstoff von Moscherosch[1]) (Smp. 69½°): Sintern 43°, Smp. 45°—49°.

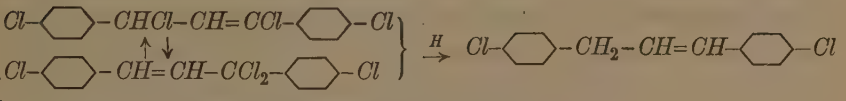
0,1629 g Sbst.: 0,4084 g CO_2; 0,0700 g H_2O.
0,1242 g Sbst.: 0,1390 g $AgCl$.

$C_{15}H_{12}Cl_2$. Ber. C 68,42; H 4,60; Cl 26,98.
Gef. C 68,38; H 4,81; Cl 26,61.

Die Verbindungen dieser Reihe sind im allgemeinen schwer verbrennlich.

Kommt es nur auf die Gewinnung von Kohlenwasserstoff an, so verdient folgende Methode den Vorzug:

b) **Reduktion des Ketochlorids mit aktiviertem Aluminium.**



Über Aktivierung des Aluminiums vgl. Seite 35.

5 g Ketochlorid wurden in viel feuchtem Äther gelöst und 24 Stunden mit aktiviertem Aluminium reduziert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Reaktionsprodukt mit Methylalkohol angerieben und eingekühlt. Ausbeute 2 g; Smp. 40°. Die Mutterlauge, die noch eine schwache Schwefelsäurefarbreaktion gab, wurde zwei Tage lang weiter reduziert und ergab noch etwas Kohlenwasserstoff.

Nebenprodukt zur Reduktion des Ketochlorids.

Aus dem dunkelbraunen und schmierigen, in Äther aufgenommenen Rückstand der Vakuumdestillation scheidet sich allmählich eine pulverige Substanz in sehr kleinen Mengen aus, die zuerst aus Essigester (lange, harte Prismen), dann aus Benzol (wasserhelle Nadeln) umkristallisiert, den Schmelzpunkt von 269°—270° zeigt. Der farblose Körper ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, besitzt eine große Kristallisationsfähigkeit und verhält sich gegen Brom vollkommen gesättigt.

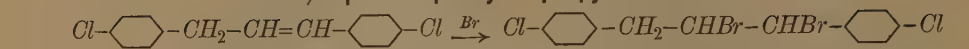
I 38,14 mg Sbst.: 97,3 mg CO_2; 14,9 mg H_2O.
37,62 » » 40,47 » $AgCl$.
II 36,74 » » 93,6 » CO_2; 13,8 mg H_2O.
33,31 » » 35,79 » $AgCl$.

$C_mH_nCl_p$. Gef. I C 69,58; H 2,59; Cl 26,61.
Gef. II C 69,48; H 2,59; Cl 26,58.

---

1) Vgl. theoretischen Teil S. 23.

1,3 p. Chlorphenyl – propylenbromid.

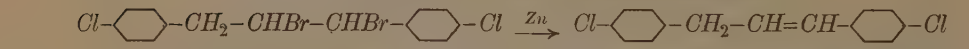


6,3 g reiner Kohlenwasserstoff (Smp. 58°—60°) werden in soviel heißem Eisessig gelöst, daß bei vorsichtiger Abkühlung keine Ausscheidung eintritt. Diese Lösung wird dann mit 20 ccm (= theoret. Menge) einer 20 % frisch dargestellten Lösung von Brom in Eisessig bei hellem Tageslicht versetzt. Die Bromlösung wird portionsweise zugegeben, jedesmal sobald die Bromfarbe verschwunden ist; Bildung von Bromwasserstoff tritt nicht ein. Nach einigem Stehen wird das ausgeschiedene Bromid abgesaugt, gewaschen, auf Ton annähernd getrocknet und im Vakuum über Kali aufbewahrt. Smp. 139°; Ausbeute 7,5 g = 74 % d. Th. (Durch Aufarbeitung der Mutterlauge, wie auf Seite 45 angegeben, läßt sich die Ausbeute etwas verbessern.) Aus Petroläther (Sdp. 60°—75°) einmal umkristallisiert: kleine weiße Nadeln; Smp. 142°—143°, gelbliche Schmelze, zuweilen an einzelnen Punkten lokale Zersetzung unter Rotfärbung; in Alkohol, Petroläther, Essigester, Eisessig schwer löslich. Letzteres Lösungsmittel ist zur Kristallisation ungeeignet[1]).

0,1302 g Sbst.: 0,2039 g Halogensilber.

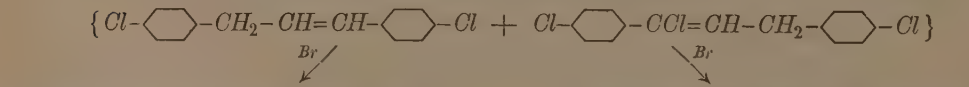
$C_{15}H_{12}Cl_2Br_2$. Ber. $(Cl + Br)$ 54,47.
Gef. $(Cl + Br)$ 54,55.

Rückverwandlung in den Kohlenwasserstoff.

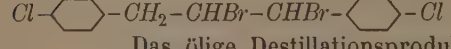


1,4 g reines Dibromid wurden mit 120 ccm Methylalkohol und 20 g Zinkstaub $2^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Zur Aufarbeitung wurde vom Zinkstaub abfiltriert und mit Äther gewaschen; die ätherische Lösung wurde durch Ausschütteln mit Wasser vom Alkohol befreit (schwach saure Reaktion), über Kaliumkarbonat getrocknet und abdestilliert. Der Ätherrückstand kristallisierte spontan in radial angeordneten Nadeln. Mit Äthylalkohol angerieben und abfiltriert, zeigte er den Schmelzpunkt von 60°—61°; Mischprobe (mit Kohlenwasserstoff vom Smp. 60°): 60°—61°. Ausbeute 0,65 g.

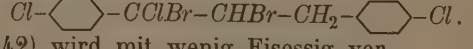
Einwirkung von Brom auf das Reduktionsprodukt des Ketochlorids vom pp. Dichlorbenzalacetophenon.



Hochschmelzendes Dibromid:



Niedrigschmelzendes Dibromid:



Das ölige Destillationsprodukt (Seite 42) wird mit wenig Eisessig vermischt und portionsweise mit einer 20 % Lösung von Brom in Eisessig

1) Eine Mischprobe mit dem aus dem isomeren Kohlenwasserstoff gewonnenen Bromid, dessen Schmelzpunkt Moscherosch (loc. cit., S. 26) als $139^1/_2$° angab, hat Identität ergeben.

versetzt. Die Menge Brom wird auf das mittlere Molekulargewicht 280 bezogen (= 50 % Kohlenwasserstoff und 50 % Monochlorid) und entsprechend einem kleinen Überschuß berechnet. Das Brom wird momentan entfärbt, und nach Zugabe der ersten Portionen scheiden sich bereits die Bromide als weißer pulveriger Niederschlag aus; Erwärmung wird durch Einkühlen vermieden. Nach Beendigung der Operation läßt man noch einige Stunden im hellen Tageslicht stehen, wonach der Eisessig vom Reaktionsprodukt abgesaugt, letzteres mit Eisessig gut ausgewaschen, hiernach auf Ton getrocknet und im Vakuum exsikkatos über Kali aufbewahrt wird. Ausbeute 60—63 % d. Th. (auf mittleres Mol.-Gew. 280 bezogen). Beispielsweise gaben 75 g Destillat (ohne Nachlauf) 71 g Bromide. Der Schmelzpunkt schwankt zwischen weiten Grenzen: etwa 90°—100°, ja bis 117°.

Bei größeren Mengen (über 20 g Öl) gelingt die Bromierung schlechter als bei kleineren Portionen. Vor- und Nachlauf der Destillation werden vereinigt und für sich bromiert. Beispielsweise lieferten 14 g Nachlauf 9 g Bromide.

Aufarbeitung der Eisessig-Mutterlaugen. Die Mutterlaugen enthalten noch erhebliche Mengen unkristallisierbares Material, welche durch folgendes Verfahren gewonnen werden können:

Man gießt die Eisessig-Mutterlaugen auf Eiswasser, entsäuert mit verdünnter Natronlauge bis zum Verschwinden der Bromfarbe und extrahiert mit Äther. Dieser wird über Kaliumkarbonat getrocknet, vorsichtig bis zu $^3/_4$ des Volums abdestilliert und dann bei 40° abgesaugt; es hinterbleibt ein gelbes, zähes Öl, das in Petroläther (Sdp. 40°—60°) aufgenommen, geimpft und längere Zeit zur Kristallisation stehen gelassen wird. Allmählich scheidet sich etwas Bromid aus. Die Mutterlauge der Bromierung von 150 g Destillat (ohne Nachlauf) lieferte auf diese Weise noch 11 g Bromid.

Die Petroläther-Mutterlauge wird, nach Abdampfen des Lösungsmittels, in Methylalkohol aufgelöst und zur Abspaltung des Broms mit Zinkstaub versetzt. Erwärmung wird durch Schütteln und Abkühlen verhindert. Man läßt über Nacht stehen, gießt dann die alkoholische Lösung vom Zinkstaub ab, verdünnt mit viel Wasser, äthert aus und trocknet über Chlorcalcium. Nach Abdestillieren des Äthers wird das rückständige Öl einer Vakuumdestillation unterworfen, wie dies mit dem ersten Reduktionsprodukt geschah.

Die Mutterlauge von 210 g Bromiden erster Ausscheidung ergab nach diesem Verfahren 78 g Destillat (Sdp. 220°—235°; Hauptmenge 224° bis 230°), bei 12 mm Druck, die zurückbromiert, 24 g eines schönen Bromids vom Schmelzpunkt 130° lieferten.

Durch diese Verarbeitung, die sich jedoch nur bei größeren Mengen lohnt, wird die ursprüngliche nicht sehr gute Ausbeute wesentlich verbessert. Gesamtausbeute 67—72 % d. Th.

Trennung der Dibromide. Das Verfahren gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des hochschmelzenden Bromids $Cl-C_6H_4-CH_2-CHBr-CHBr-C_6H_4-Cl$ in Petroläther von den engen Siedepunktsgrenzen 60°—75°, während das andere Bromid $Cl-Cl_6H_4-CClBr-CHBr-CH_2-C_6H_4-Cl$ sich leicht darin löst.

71 g fein gepulvertes Bromierungsprodukt wurden in viel Petroläther (Sdp. 60°—75°), etwa 1 Liter, eingetragen, und das ganze unter Rückfluß gekocht, bis Auflösung erfolgt war. Bei längerem Einkühlen in Eiswasser schied sich hochschmelzendes Bromid aus, dem etwas niedrigschmelzendes beigemengt war (Kristallisation Ia); Smp. 127°—130°, Ausbeute 49 g. Auf ca. 75 ccm eingeengt, liefert die Mutterlauge das niedrigschmelzende Dibromid in ziemlich reinem Zustand (Kristallisation IIa). Smp. 87°—91°, Ausbeute 15 g.

Die Schmelzpunkte dieser ersten Kristallisationen schwanken wie diejenigen weiterer intermediärer Anteile zwischen verschiedenen Grenzen; z. B. für Ia: 115°—120°, oder 124°—125°, oder 127°—130°; für IIa: 87°—91°, oder 92°—93°.

Zur weiteren Reinigung wird das hochschmelzende Bromid in kleineren Portionen in siedendem Petroläther (Sdp. 60°—75°) aufgelöst, die Lösung mit einem gleichen Volum Petroläther verdünnt und in Eiswasser eingekühlt: Kristallisation Ib, harte, zu Warzen vereinigte Nadeln; Smp. 137°, 138°—140°, 140°—141°. Dieses Bromid ist schon ziemlich rein und eignet sich zur Darstellung des Methyläthers (siehe weiter unten) vollkommen. Längeres Kochen der Petrolätherlösung ist zu vermeiden, da sonst eine leichte Zersetzung des Körpers unter Bräunung erfolgt.

Die Mutterlauge von der Kristallisation Ib dient zur Umkristallisation weiterer Mengen von Ia. Zur Hälfte konzentriert, liefert sie hochschmelzendes Bromid vom Schmelzpunkt 125°—130° (Kristallisation Ic). Die Mutterlauge letzterer Kristallisation zur Hälfte abdestilliert, dann bis zu einigen Kubikzentimetern weiter eingeengt, liefert niedrigschmelzendes Bromid vom Schmelzpunkt 88°—90°, 87°—89°, 95°—97° (Kristallisation IIc).

Im folgenden sei noch ein Beispiel fraktionierter Kristallisation angeführt:

Ia; Smp. 115°—120°. Umkristallisiert, liefert hochschmelzendes Bromid verschiedener Reinheit →
→ Ib; » 135°—137°; dessen Mutterlauge liefert durch Einengen →
→ Ic; » 125°; und durch weiteres Einengen →
→ Id; » 100°—107°; → IId; Smp. 95°—98° (praktisch reines, niedrigschmelzendes Bromid).

Anteil Ib ist praktisch reines, hochschmelzendes Bromid; Anteil Ic wird umkristallisiert und gibt praktisch reines Bromid (Smp. 135°—138°), seine Mutterlauge wird zur Umkristallisation von Id und ähnlichen inter-

mediären Produkten benutzt, bis schließlich nur noch 2 Anteile ungefähr vom Schmelzpunkt 135°—137° einerseits, und vom Schmelzpunkt 95°—98°, 90°—92°, 88°—90° andererseits vorliegen. Ein Anteil vom Schmelzpunkt 98°—102° würde z. B. umkristallisiert werden müssen.

Reines niedrigschmelzendes Bromid.

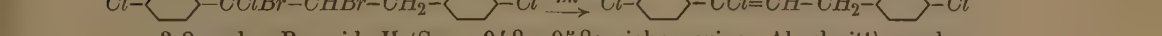
Kristallisation II vom Schmelzpunkt 92°—93° wurde dreimal aus Petroläther (Sdp. 60°—75°) umkristallisiert. Kleine, weiche Warzen, sich teilweise an der Flüssigkeitsoberfläche bildend; Smp. 94°—95°, bräunliche Schmelze, Zersetzung 123°. Mischprobe mit dem Dibromid von Seite 49 ergab Identität.

Trotz des einwandfreien, mit dem analysenreinen Dibromid fast identischen Schmelzpunktes ist der auf diesem Wege gewonnene Körper, wie übereinstimmende Analysen ergaben, noch durch einen geringen Gehalt an hochschmelzendem Bromid schwach verunreinigt:

$C_{15}H_{11}Cl_3Br_2$. Ber. $(Cl + Br)$ 58,22.
Gef. $(Cl + Br)$ 56,95.

Eigenschaften und Analyse der reinen Substanz auf Seiten 49, 50.

1,3 · p. Chlorphenyl — 1 · chlor — propylen · 1 (sog. Monochlorid).



3,8 g des Bromids II (Smp. 94°—95°; siehe vorigen Abschnitt) werden mit 7 g Zinkstaub und 125 ccm Methylalkohol in der Kälte versetzt. Schütteln und Abkühlen verhindern die anfangs auftretende Erwärmung; es wird über Nacht stehen gelassen. Die methylalkoholische Lösung gießt man nachher vom Zinkstaub in Wasser ab, äthert die ölige Fällung aus und trocknet über Kaliumkarbonat. Der ölige, bräunliche Ätherrückstand wird in soviel Methylalkohol heiß gelöst, daß bei 15° noch keine Trübung entsteht. Man kühlt dann zuerst mit kaltem Wasser vorsichtig ab, bewirkt durch Impfen und längeres Reiben mit dem Glasstab die Kristallisation des Monochlorids, und kühlt schließlich in einer kräftigen Kältemischung ein (Impfsubstanz mache man sich im Reagenzglas durch Reiben und Einkühlen). Man filtriert, wäscht gut mit eingekühltem Methylalkohol und trocknet rasch auf Ton. Smp. 32°—33°; Ausbeute 2 g = 80 % d. Th.

Die Mutterlauge enthält noch kleine Mengen unkristallisierbares Monochlorid, die sich jedoch zum Methyläther (siehe weiter unten) mit Natriummethylat gut verkochen lassen, und die Ausbeute wesentlich verbessern. (Beispielsweise lieferte die Mutterlauge von 59 g Monochlorid, durch Verkochen mit Methylat und zweimaliges Destillieren, 23 g Rohmethyläther, entsprechend einer Verbesserung obiger Ausbeute an Monochlorid von 20 % d. Th.)

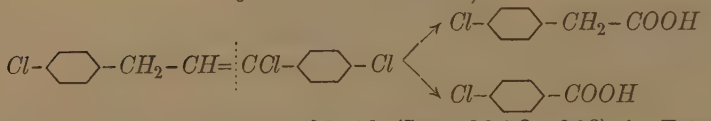
Zur Reinigung löst man in soviel heißem Äthylalkohol, daß bei vor-

sichtigem Abkühlen keine ölige Fällung entsteht, impft bei etwa 10°, reibt und kühlt schließlich ein. Kleine, zugespitzte Prismen, teilweise zu zweit regelmäßig verwachsen, welche nach dreimaligem Kristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 35°—36° zeigen; in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Alkohol leicht löslich.

0,1505 g Sbst.: 0,3353 g CO_2; 0,0495 g H_2O.
0,1695 g Sbst.: 0,2426 g $AgCl$.

$C_{15}H_{11}Cl_3$. Ber. C 60,52; H 3,73; Cl 35,75.
Gef. C 60,76; H 3,68; Cl 35,50.

Oxydation mit Ozon[1]**.**



Oxydiert wurden 5 g Monochlorid (Smp. 34,5°—36°) in Tetrachlorkohlenstoff. Eine Probe des Ozonides, mit Methylalkohol gekocht, roch intensiv nach p. Chlor-Benzoesäureester.

Erste Spaltung. Zur Spaltung stand das Ozonid einige Stunden mit Wasser. An Rohsäuren wurden isoliert: 1,8 g. Eine Prüfung der erwärmten Bikarbonatlösung auf abgespaltenes Chlor (von etwa entstandener p. Chlor-Phenylchloressigsäure aus der anderen noch denkbaren Form) fiel negativ aus. Die Natriumsalzlösung lieferte 1,5 g p. Chlor-Benzoesäure (Smp. 232°—233°); aus Chloroform umkristallisiert: Smp. 234°—235°; Mischprobe (mit Säure vom Smp. 234°—236°): Smp. 235°—236°.

Aus dem Filtrat wurden 0,2 g einer wasserlöslichen, zu öligen Blättern erstarrten Säure isoliert. Aus Petroläther (Sdp. 80°—100°) nach Reinigung mit Tierkohle, kam die Säure in großen Kristallblättern heraus, die durch schnelles Umgießen der Mutterlauge und Auswaschen mit heißem Petroläther, von nachträglich auskristallisierender p. Chlorbenzoesäure getrennt wurden. Smp. 104°—106°; Mischprobe mit p. Chlorphenylessigsäure[2]) (vom Smp. 104°—106°): 104°—106°.

Bei der *zweiten Spaltung* (3,5 g Neutralprodukte, 7stündiges Kochen) entstanden: 0,5 g reine p. Chlor-Benzoesäure (aus Benzol: Smp. 235° bis 236°; Mischprobe); 0,3 g reine p. Chlorphenylessigsäure (aus Petroläther: Smp. 104°—105°; Mischprobe) und 0,5 g eines Gemisches beider Säuren.

Die *Bisulfitlaugen,* sauer zersetzt, ausgesalzen und extrahiert, ent-

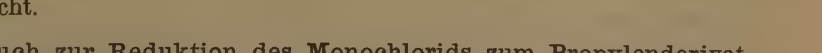
1) Vgl. hierzu S. 40.

2) Das Auftreten von p. Chlorphenylessigsäure in so geringer Menge dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Ozon diese Säure in ähnlicher Weise angreift und wahrscheinlich zu p. Chlorbenzoesänre oxydiert, wie es für Permanganat (siehe darüber Straus, A., **393**, 317) bekannt ist.

hielten 0,3 g eines kristallinischen Körpers, der stark aromatisch (nach Phenylacetaldehyd) roch und ammoniakalische Silberlösung momentan reduzierte. Ein Versuch, die alkoholische Lösung des so nachgewiesenen Aldehyds mittels gefällten Silberoxyds zu oxydieren und ihn als Säure zu identifizieren, ergab kein eindeutiges Resultat.

Der *neutrale Rückstand* (0,6 g) der zweiten Spaltung wurde nicht weiter untersucht.

Versuch zur Reduktion des Monochlorids zum Propylenderivat.



Zur Frage der möglichen Bildungsweise des Kohlenwasserstoffs aus dem Ketochlorid wurde das Monochlorid denselben Reduktionsbedingungen ausgesetzt, unter denen das Propylenderivat aus dem Ketochlorid entsteht (vgl. Seite 41).

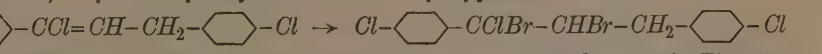
1 g Monochlorid (Smp. 33°—34°) wurde mit 15—20 ccm Eisessig, 15 g Zinkstaub und einem Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid eine Stunde bei Wasserbadtemperatur kräftig turbiniert. Durch wiederholtes Nachgeben von Eisessig und Zinkstaub wurde für Erhaltung der Reduktionswirkung gesorgt. Die Aufarbeitung erfolgte nach Seite 41. Der ölige Ätherrückstand, in wenig heißem Äthylalkohol aufgelöst und geimpft, kristallisierte beim Einkühlen leicht aus. Smp. 33°; Mischprobe mit reinem Monochlorid: 33°—34°. Ausbeute 0,75 g unangegriffenes Produkt.

Zur Prüfung auf etwa entstandenen Kohlenwasserstoff wurde die alkoholische Mutterlauge in Wasser gegossen, die Fällung ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Das rückständige Öl wurde nun nach unteren Angaben (vgl. diese Seite) bromiert und ergab 0,4 g niedrigschmelzendes Bromid (Seite 44) vom Schmelzpunkt 88°—91°, entsprechend 0,25 g Monochlorid.

Somit war das Ausgangsmaterial quantitativ zurückgewonnen.

Ein anderer Versuch, durch längeres Verkochen mit Methylalkohol und Kupfer-Zink das Monochlorid anzugreifen, ergab ebenfalls kein Resultat.

1,3 · p. Chlorphenyl — 1 · Chlor — propylen · 1 · bromid.



4 g Monochlorid (Smp. 33°—35°) wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und tropfenweise mit 22 ccm (Theorie = 20 ccm) einer 20 %igen Bromlösung in Eisessig versetzt. Das Bromierungsprodukt fiel sofort in weißen Flocken aus. Nach längerem Stehen bei hellem Tageslicht wurde es abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Durch Versetzen der Mutterlauge mit Soda bis zur alkalischen Reaktion, Ausäthern, Trocknen, Abdestillieren des Äthers und Anreiben des Rückstandes mit Petroläther (Sdp. 60°—75°) ließ sich noch etwas Bromid gewinnen. Smp. 88°—93°; Ausbeute 5,5 g = 90 % d. Th.

Zur Kristallisation wurden 4,2 g Rohprodukt in 200 ccm siedendem Petroläther (Sdp. 60°—75°) aufgelöst und die Lösung bis etwa 50 ccm eingeengt. Beim Erkalten kristallisierte das Bromid in harten Warzen aus. Es wurde noch zweimal aus 40 ccm Petroläther (Sdp. 40°—60°) unter Vermeidung des Einkühlens umkristallisiert. Einzelne sehr harte Warzen; Smp. 95°—96°, bräunliche Schmelze, Zersetzung. In Alkohol, Eisessig und niedrigst siedendem Petroläther schwer löslich, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

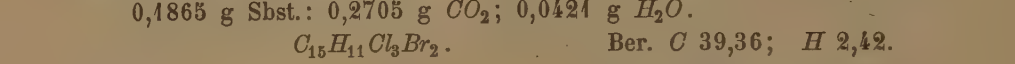
0,1865 g Sbst.: 0,2705 g CO_2; 0,0421 g H_2O.

$C_{15}H_{11}Cl_3Br_2$. Ber. *C* 39,36; *H* 2,42.
Gef. *C* 39,55; *H* 2,52.

Das Bromid ist etwas lichtempfindlich und unbeständig: Nach zwei Wochen zeigt es einen Schmelzpunkt von 93° und einen Verlust an Halogen von 8 % des Halogengehaltes. Tiefgreifendere Zersetzung findet aber nicht statt.

1,3 · p. Chlorphenyl — 1 · Methoxy — propylen · 2 (sog. Methyläther).

a) **Darstellung aus dem hochschmelzenden Bromid** (Seite 44)[1].



Versuch I. 0,514 g Bromid (Smp. 138°—140°) wurden mit 20 ccm 0,5 % Natriummethylat (= 4 Molen, d. zweifachen d. Th.) 45 Minuten unter Rückfluß gekocht. Zur Verarbeitung wurde die gelbliche Lösung in chlorfreies Wasser gegossen, die ölige Fällung ausgeäthert und das abgespaltene Brom, wie auf Seite 34 beschrieben, quantitativ bestimmt.

Versuch II. 7,9 g Bromid (Smp. 138°—140°) wurden mit 340 ccm 0,5 %-igem Natriummethylat (= d. zweifachen d. Th.) 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Zur Bestimmung des abgespaltenen Broms wurde die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, das Wasser ausgeäthert, zu 1000 ccm aufgefüllt und 50 ccm von der Lösung herauspipettiert. Das Brom wurde dann wie üblich bestimmt.

Die Resultate sind in beifolgender Tabelle zusammengestellt:

Substanz Gramm	Konzentration des Methylats	Zeit Minuten	*AgBr* Gramm	*Br* gef. %	*Br* ber. %
I 0,514	4 Mole; 0,5 %	45	0,435	36,0	37,8
II 7,9	2 Mole; 0,5 %	45	0,325	35,4	

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wird die ätherische Lösung gut ausgewaschen, über Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand bildet ein gelbes Öl, aus welchem der Methyläther nur durch Destillation im Hochvakuum rein erhalten werden kann.

1) Zur Darstellung des Methyläthers kann das Bromid, wie es durch Trennung von niedrigschmelzendem Bromid (S. 46) erhalten wird, direkt verwendet werden. Bedingung jedoch ist volle Reinheit des Präparates (vgl. Abschnitt: Auftreten von Keton, S. 52).

Bei Darstellung im großen wird das reine Bromid[1]) in Portionen von höchstens 8 g 50—60 Minuten verkocht.

Destillation im Hochvakuum. Man gießt das ölige Reaktionsprodukt in einen geräumigen Kolben mit tiefem Ansatz und saugt an der Pumpe bei 60° die letzten Spuren Äther gut ab.

Zur Erzeugung des luftleeren Raumes wurden zwei Vorrichtungen mit gleichem Erfolg angewandt: einerseits die Gerick-Ölpumpe, andererseits die Anordnung von Wohl[2]) mit durch flüssige Luft gekühlter Blutkohle. Letztere Methode erfuhr eine Modifikation, indem die Luft nach Erdmann[3]) durch Kohlensäure aus dem Apparat vertrieben und das Kohlendioxyd durch Abkühlung einer besonderen Vorlage kondensiert wurde.

Der Siedepunkt ist je nach Art der Vakuumerzeugung verschieden. Mit Kohle und flüssiger Luft siedet die in dünner Schicht farblose Flüssigkeit anfangs bei etwa 163°—168°, in der Hauptmenge bei 170°—173° und schließlich bei 180°. Der Nachlauf (über 180°) wird getrennt aufgefangen.

An der Ölpumpe siedet die Flüssigkeit erheblich tiefer, bei etwa 80°.

Zur Gewinnung eines brauchbaren, gut kristallisierenden Präparates muß zweimal destilliert werden. Überhitzungen, die sehr leicht eintreten, müssen sorgfältig vermieden werden, indem das leicht übergehende Öl nur mit kleiner Flamme erhitzt wird. 90 g reines Bromid (Smp. 138°—140°) lieferten 47 g öligen Methyläthers (2mal destilliert); Ausbeute = 76 % d. Th.

Zur Reinigung löst man das Destillationsprodukt in wenig Petroläther (Sdp. 20°—40°) auf und läßt die Lösung über Nacht in einer kräftigen Kältemischung (Dewar-Gefäß) stehen. Reiben mit einem Glasstab befördert die Kristallisation, welche sich in harten Warzen am Boden des Gefäßes langsam ausscheidet. Die Flüssigkeit wird dann abgegossen, der Kristallkuchen mit wenig eingekühltem Petroläther (Sdp. 20°—40°) ausgespült und im Kolben durch Absaugen rasch getrocknet. Smp. 42°; Ausbeute 80 % des Destillationsproduktes. (Die Mutterlauge liefert durch Chlorierung nach Seiten 55 und 56 noch etwas Monochlorid und verbessert diese Ausbeute.)

Zur Analyse wurde der Körper noch zweimal aus wenig Methylalkohol durch Impfen und vorsichtiges Einkühlen umkristallisiert. Kleine, harte, zu Warzen vereinigte Prismen; Smp. 44°.

0,1280 g Sbst.: 0,3099 g CO_2; 0,0582 g H_2O.
0,1398 g Sbst.: 0,1395 g $AgCl$.

$C_{16}H_{14}OCl_2$. Ber. C 65,53; H 4,81; Cl 24,20.
Gef. C 66,00; H 5,08; Cl 24,60.

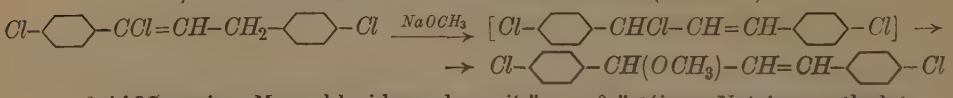
---

1) Vgl. Anm. 1, S. 50.
2) Wohl, B., **38**, 4149 (1905).
3) Erdmann, B., **36**, 3456 (1903).

Der Körper ist lichtempfindlich; im braunen Exsikkator über Chlorcalcium läßt er sich zwei Wochen unverändert aufbewahren; zur Umsetzung mit Phosphorpentachlorid (vgl. Seite 54) empfiehlt es sich jedoch frisch gewonnenes Produkt zu verwenden. Allmählich tritt Zersetzung und Autoxydation ein (siehe unten). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe und schwach violetter Fluoreszenz.

Auftreten von Keton bei der Bildung des Methyläthers. Bisweilen tritt beim Verkochen des Bromids mit Natriummethylat pp. Chlorbenzalacetophenon auf, das sich während der darauffolgenden Destillation in der Vorlage kondensiert. (Smp. 155°; Mischprobe.) Diese Bildung von Keton erfolgt aber nur dann, wenn niedrigschmelzendes Bromid dem hochschmelzenden Bromid infolge unvollkommener Trennung noch beigemengt war. Die Menge an entstandenem Keton ist der Menge an vorhandenem niedrigschmelzendem Bromid proportional.

b) **Darstellung aus dem Monochlorid** (Seite 47).



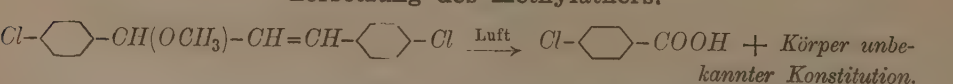
0,1487 g reines Monochlorid wurden mit 5 ccm 0,5 %igem Natriummethylat (= d. zweifachen d. Th.) 65 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte nach Seite 50 (Versuch I). Das Resultat gibt folgende Tabelle an:

Substanz Gramm	Konzentration des Methylats	Zeit Minuten	*AgCl* Gramm	*Cl* gef. %	*Cl* ber. %
0,1487	2 Mole; 0,5 %	65	0,0646	12,73	11,92

Zur Darstellung im großen wird das einmal umkristallisierte Monochlorid 3 g-weise mit 100 ccm 0,5 %igem Methylat (= d. zweifachen d. Th.) 75 Minuten verkocht. Über Aufarbeitung und Reingewinnung des Reaktionsproduktes vgl. Seiten 50—51. 6 g Monochlorid lieferten 4,2 g Methyläther vom Smp. 38°—40°, klar 43°. Ausbeute an rohem (öligem) Methyläther: 92 %, an reinem (festem): 70 % d. Th., Mischprobe mit Methyläther aus Dibromid (Seite 51) ergab Identität.

Dieser Methyläther ist etwas weniger rein als der aus dem Bromid gewonnene, er hält sich auch schlechter und muß frisch weiter verarbeitet werden.

Zersetzung des Methyläthers.



Ein reines Präparat wurde 3—5 Monate lang am Lichte stehen gelassen. Aus dem in Essigester aufgenommenen Zersetzungsprodukt konnte

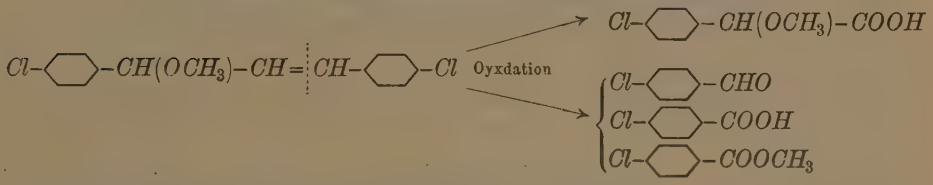
ein Körper in einer Ausbeute von 35 % des Methyläthers isoliert werden, der aus Essigester in farblosen, radial angeordneten Nadeln (Smp. 156° bis 157°) kristallisierte. Dieser Körper löste sich mit der Farbe des pp. Dichlorbenzalacetophenons in konzentrierter Schwefelsäure (Mischprobe mit reinem Keton: Sintern 134°, Smp. 142°—147°, klar 151°); seine Analyse ergab folgendes Resultat:

I 7,975 mg Sbst.: 18,430 mg CO_2; 3,085 mg H_2O.
8,945 mg Sbst.: 7,910 mg $AgCl$.
II 8,190 mg Sbst.: 18,990 mg CO_2; 2,940 H_2O.

$C_mH_nO_pCl_q$. I C 63,03; H 4,32; Cl 21,88.
II C 63,24; H 4,02; —

Als zweites Zersetzungsprodukt wurde reine p. Chlor-Benzoesäure in einer Ausbeute von 0,07 g aus 2 g reinem Methyläther isoliert (durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert).

Oxydation des Methyläthers mit Permanganat.



Die Ausführung und Aufarbeitung der Oxydation ist der von Straus[1]) angegebenen Methode nachgebildet.

4 g Methyläther (Smp. 43°) wurden mit 4,5 g Permanganat (berechnet für 4 At. O) in reinem Aceton oxydiert.

I. *Trennung der sauren und neutralen Bestandteile.* Der Braunstein wurde abgesaugt, mit Aceton gut ausgewaschen und das Filtrat (A) abdestilliert. Der Rückstand, die neutralen Bestandteile und etwaige freie Säuren enthaltend, wurde mit Wasser und Äther aufgenommen, gut mit Sodalösung entsäuert und die wässerige Lösung zum Filtrat B (siehe unten) gegeben. Der Äther, über Natriumsulfat getrocknet, hinterließ beim Abdampfen 1,8 g neutrale Oxydationsprodukte.

Der vom Aceton abgesaugte Braunstein, die Säuren als unlösliche Kaliumsalze enthaltend, wurde gut mit Wasser extrahiert und das Filtrat (B) mit den Sodaauszügen vereinigt. Eine Prüfung auf Oxalsäure fiel negativ aus. Die vereinigten wässerigen Auszüge wurden mit Natriumsulfat gesättigt, mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert; sie lieferten 2,3 g Rohsäuren.

II. *Die sauren Oxydationsprodukte.* Die Rohsäuren wurden mit Wasser und Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und aufgelöst. Die

1) Straus, A., **393**, 287 (1912).

Lösung der Natriumsalze mit Tierkohle versetzt, und von einer ungelösten Schmiere abfiltriert, schied nach Einengen auf 9 ccm und Einkühlen in Eiswasser ein schwerlösliches Natriumsalz in silberglänzenden Blättchen ab. Es wurde abfiltriert, das Filtrat auf 5 ccm konzentriert und eingekühlt, wobei noch spärliche Kristallisation des Natriumsalzes eintrat (im ganzen 0,4 g). Schwefelsäure fällte aus diesem Salze eine Säure, die, ausgeäthert und mit Petroläther angerieben, erstarrte. 0,35 g. Zur Entfernung etwa beigemengter p. Chlorbenzoesäure wurde die Säure in heißem Benzol-Petroläther gelöst und von den ersten sich ausscheidenden Kristallen abgegossen. Smp. 82,5°—84°. Durch Mischprobe (Smp. 82°—84°) erwies sich die Säure als reine p. Chlorphenylmethoxy-Essigsäure.

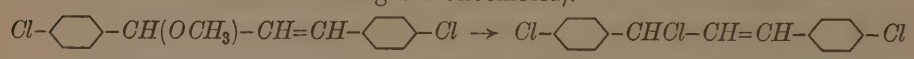
Der leichter lösliche Anteil des Natriumsalzes enthält das Salz der p. Chlorbenzoesäure. Schwefelsäure fällte die Säure aus, die mit Äther isoliert wurde; mit Petroläther (Sdp. 60°—75°) und etwas Äther angerieben, ergab sie den Schmelzpunkt 232°—234° (Mischprobe). 1,1 g.

III. *Die neutralen Oxydationsprodukte.* Der neutrale Rückstand (1,8 g) wurde in Äther aufgenommen und die Aldehyde mit Bisulfit abgetrennt. Die mit Natronlauge zersetzten Bisulfitverbindungen ergaben einen geringen Rückstand mit ausgesprochenem Geruch nach p. Chlorbenzaldehyd.

Der ätherische Auszug der Bisulfitlaugen wurde eingedampft und der Rückstand, der intensiv nach Benzoesäureester roch, mit Wasserdampf destilliert. Das mit Äther gesammelte Destillat (0,2 g), auf Ton mit gekühltem Petroläther (Sdp. 20°—40°) gewaschen, zeigte den Schmelzpunkt von 42°—43°: p. Chlorbenzoesäuremethylester[1]); Mischprobe mit reinem Ester: Smp. 42°—44°.

Aus dem geringen, schmierigen Rückstand der Wasserdampfdestillation ließ sich nichts gewinnen.

1,3 · p. Chlorphenyl — 1 · Chlor — propylen · 2 (sog. isomeres, reaktionsfähiges Monochlorid).



Zur Erzielung eines schönen Präparates und einer guten Ausbeute darf unbedingt nur frisch dargestellter und umkristallisierter Methyläther verwendet werden.

1,5 g Methyläther (Smp. 43°—44°) wird zu einer kalten Lösung von 1,1 g Phosphorpentachlorid (= 1 Mol.) in 30 ccm frisch destilliertem Benzol gegeben. Auflösung erfolgt momentan, und die Flüssigkeit nimmt eine grünlich-gelbe Farbe an. Das Benzol wird dann vorsichtig bei 40°—50° abgesaugt; der ölige Rückstand erstarrt nach einigen Augenblicken zu

1) Über das Auftreten von p. Chlorbenzoesäuremethylester hierbei vgl. Straus, A., **393**, 286, 290 (1912).

weißen Warzen, rascher beim Anreiben mit Petroläther (Sdp. 20°—40°). Ausbeute 1,4—1,5 g = quantitativ; Smp. 82°—84°.

Zur Reinigung wird das Produkt in Petroläther (Sdp. 40°—60°) aufgelöst (auf 1 g 15—18 ccm), die heiße Lösung zur Entfernung einer gelblichen Schmiere mit Tierkohle digeriert, abfiltriert und ohne Einkühlen zur Kristallisation stehen gelassen. Den langsam ausgeschiedenen Kristallkuchen sperrt man rasch im Vakuum ein. Smp. 86°—87°.

Zur Analyse wurde das Monochlorid 3mal umkristallisiert: kleine, weiße Nadeln, büschelförmig angeordnet; Smp. 87°—88° (vorangehendes Sintern bei 85°, Zersetzung an einzelnen Punkten unter Rotfärbung). Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Petroläther, hält sich der reine Körper drei Monate im weißen Vakuumexsikkator über Chlorcalcium unverändert, verschmiert jedoch mit der Zeit. Die gelbliche Farbe, die dem reinen Präparat bisweilen anhaftet, läßt sich durch Kochen seiner Petrolätherlösung mit Tierkohle vollständig entfernen.

Zur Darstellung im großen darf höchstens 2 g-weise chloriert werden; das Reaktionsprodukt läßt sich aus viel Petroläther (Sdp. 60°—75°) in sehr guter Ausbeute umkristallisieren.

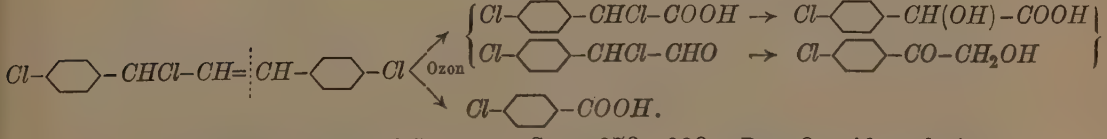
0,1576 g Sbst.: 0,3497 g CO_2; 0,0550 g H_2O.
0,1411 g Sbst.: 0,2019 g $AgCl$.

$C_{15}H_{11}Cl_3$. Ber. C 60,52; H 3,73; Cl 35,75.
Gef. C 60,52; H 3,90; Cl 35,45.

Die Mutterlauge des umkristallisierten Methyläthers (vgl. Seite 51) liefert durch Chlorierung ebenfalls Monochlorid: 2 g öliger Rückstand ergaben 0,8 g Monochlorid.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit der Farbe des entsprechenden Methyläthers (vgl. Seite 52).

Oxydation des Monochlorids mit Ozon[1]).



Oxydiert wurden 3,5 g vom Smp. 87°—88°. Das Ozonid roch intensiv nach Benzoylchlorid, und eine Probe, mit Methylalkohol gekocht, ergab durch den Geruch nachgewiesenen p. Chlor-Benzoesäureester.

Bei der *ersten Spaltung* wurden isoliert: 0,7 g Säuren, die mit den Säuren der *zweiten Spaltung* (2,2 g Neutralprodukte lieferten 0,3 g Säuren) zusammen verarbeitet wurden.

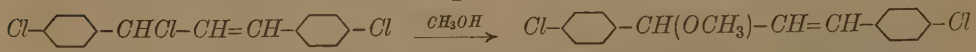
Aus den vereinigten Rohsäuren wurden isoliert: 0,7 g reine p. Chlor-

1) Vgl. hierzu S. 40.

benzoesäure (Smp. 234°—235°; Mischprobe) und 0,2 g reine p. Chlor-Mandelsäure (aus Benzol: feine, radial angeordnete Nadeln; Smp. 116° bis 118°, Mischprobe).

Aus den *Bisulfitlaugen* konnten nur einige Nadeln des p. Chlorbenzoylcarbinols isoliert werden. Der *Neutralrückstand* (0,5 g) wurde nicht weiter untersucht.

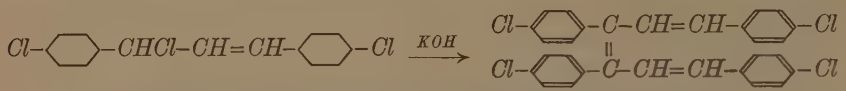
Rückverwandlung in den Methyläther.



0,5 g reines Monochlorid wurden mit 3 ccm Methylalkohol übergossen. Das Monochlorid löste sich allmählich auf, und über Nacht kristallisierte der Methyläther in langen, radial angeordneten Prismen aus. Ausbeute 0,35 g; Smp. 44°—44,5°.

1, 3, 4, 6 · p. Chlorphenyl — hexatrien · 2, 4, 6.

(Einwirkung von alkoholischem Kali auf das reaktionsfähige Monochlorid.)



0,5 g Monochlorid wurden in 5 ccm reinem Aceton gelöst und mit 0,3 ccm einer gesättigten Lösung von Kali in Methylalkohol (= etwa 34 %), entsprechend der theoretischen Menge (= 1 Mol.), versetzt. Braunfärbung trat sofort ein, und es schied sich aus der Lösung ein gelbgefärbter Körper aus. Nach 15 Minuten Stehen wurde in Wasser gegossen und der ausfallende Körper in viel Äther aufgenommen. Nach Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther bis zu 1—3 ccm abgedampft. Der ölige Ätherrückstand roch intensiv nach Mesityloxyd und schied allmählich einen Körper in dunkelgelben, radial angeordneten Nadeln aus. Smp. 200°—201°; Ausbeute 0,05 g = 11 % d. Th.

Zur Umkristallisation löst man den Körper in viel Äther auf und dampft bis auf einige Kubikzentimeter ein. Feine Nadeln von prächtiger, leuchtendgelber Farbe; Smp. 201°. Schwerlöslich in allen Lösungsmitteln; die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt; entfärbt Brom, wenn auch langsam.

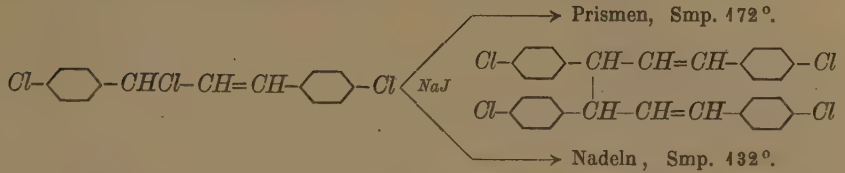
Trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen war es nicht möglich, die Ausbeute zu verbessern.

7,115 mg Sbst.: 18,185 mg CO_2; 2,440 mg H_2O.
10,510 mg Sbst.: 11,530 mg $AgCl$.

$C_{30}H_{20}Cl_4$. Ber. C 68,97; H 3,86; Cl 27,17.
Gef. C 69,70; H 3,84; Cl 27,14.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt.

1, 3, 4, 6 · p. Chlorphenyl — Hexadien · 2, 6 (sog. Äthanderivat).



Die Umsetzung des Monochlorids und die quantitative Bestimmung des abgespaltenen Chlors erfolgten nach den Angaben von Seiten 36—37. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Substanz Gramm	$^n/_1$ — *NaJ* ccm	Zeit Minuten	Verbrauch an $^n/_1$-Thiosulfat	*Cl* gef. %	*Cl* ber. %
0,2978	4	50	8,7	10,4=87% d.Th.	11,9
0,2978	4	75	8,8	10,5=89% d.Th.	
0,2978	4	120	9,5	11,4=96% d.Th.	

Zur Darstellung des Körpers werden (höchstens) 3 g Monochlorid (rohes Produkt, wenn frisch dargestellt, ist auch verwendbar) in 60 ccm Aceton gelöst und mit 40 ccm $^n/_1$-Natriumjodid-Acetonlösung in einem Guß versetzt. Man läßt 4 Stunden stehen, gießt dann in Wasser mit Zusatz von Thiosulfat, äthert aus und trocknet über Chlorcalcium. Der ölige Ätherrückstand, mit wenig Petroläther (Sdp. 40°—60°) und einigen Tropfen Äther angerieben, erstarrt zu einem weißen Kristallpulver. Smp. 134° bis 165°; Ausbeute 2,4 g = 92 % d. Th.

Trennung.

Die Isomeren werden ohne vorherige Abscheidung des Rohgemisches direkt getrennt. Man konzentriert die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes bis zu einem Volum von etwa 3—4 ccm pro Gramm umgesetztes Monochlorid und läßt stehen. Langsam kristallisiert das hochschmelzende Isomere (I) in reinen, wasserhellen Prismen aus. Smp. 169° bis 171°. Die Kristallisation wird abfiltriert und gewaschen, die Mutterlauge bis zur Hälfte des Volums eingeengt, und nach Zusatz eines dreifachen Volums Petroläther (Sdp. 40°—60°) zur Kristallisation stehen gelassen. Nach Ausscheidung wechselnder Mengen vom Isomeren I (Prismen) kristallisiert das zweite Isomere (II) in Nadeln heraus. Sobald sich letztere etwas vermehrt haben, wird umgegossen, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand in sehr wenig Äther, mit einer Spur Petroläther versetzt, aufgenommen. Durch Impfen mit Nadeln kristallisiert zuerst das Isomere II in Warzen schnell aus. Sobald Isomeres I gegen Ende dieser Kristallisation anfängt, sich auszuscheiden, gießt man um und spült die Nadeln mit wenig Petroläther aus.

Bisweilen scheiden sich aus Äther Prismen und Nadeln gleichzeitig

aus. In diesem Falle läßt man die Ausscheidung einige Zeit stattfinden, gießt dann um, spült zur Wiederauflösung der Nadeln mit wenig Äther auf einem Filter gut aus, dampft die Flüssigkeit ein, löst den Rückstand in wenig Äther auf und impft mit Nadeln. Meist kommt Isomeres II dann ganz rein heraus. Sollten sich noch gegen Schluß der Kristallisation Prismen ausscheiden, so wird, ehe sich letztere angereichert haben, rasch umgegossen und mit Äther-Petroläther ausgespült.

Die gesammelten Mutterlaugen, nach Auskristallisation der Prismen und Nadeln, werden eingedampft. Den Rückstand löst man in sehr wenig Äther auf und versetzt mit soviel Petroläther (Sdp. 40°—60°), daß eine ölige Fällung stattfindet. Die Nadeln kommen in Warzen heraus; etwaige ausgeschiedene Prismen werden durch längeres Digerieren mit Äther, welcher die Nadeln auflöst, und Abgießen getrennt.

Umkristallisation.

Isomeres I. Die gesammelten Prismen löst man in viel siedendem Äther auf und konzentriert die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung. Man läßt längere Zeit stehen. Wohlgebildete, wasserhelle Prismen (zur Analyse zweimal umkristallisiert); Smp. 171°—172° (vorsichtig erhitzen, große spezifische Wärme!), bei 240° Entwicklung von Chlorwasserstoff (Probe mit Silbernitrat) unter tiefgreifender Zersetzung. In allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Ausbeute 60—70 % des Rohprodukts.

4,300 mg Sbst.: 10,885 mg CO_2; 1,665 mg H_2O.
5,563 mg Sbst.: 6,08 mg $AgCl$.

$C_{30}H_{22}Cl_4$. Ber. C 68,70; H 4,23; Cl 27,07.
Gef. C 69,04; H 4,31; Cl 27,04.

Molekulargewicht (ebulliosk. Bestimm. nach Beckmann in Benzol).
0,1559 g Sbst. in 12,62 g Benzol ($C = 2{,}57$). Sdp.-Erhöhung 0,063°.
Mol.-Gew. Ber. 524; gef. 519.

Isomeres II. Die angereicherten Nadeln werden aus sehr wenig Äther bzw. aus einem Gemisch von Äther und Petroläther (Sdp. 40°—60°) umkristallisiert. Smp. 131°—132°; bei 240° Entwicklung von Chlorwasserstoff unter tiefgreifender Zersetzung. Farblose bis grünliche Nadeln; die Farbe hängt von der Reinheit des Ausgangsmaterials ab, der Schmelzpunkt bleibt aber unbeeinflußt. Ausbeute 30—40 % des Rohprodukts.

3,824 mg Sbst.: 9,64 mg CO_2; 1,23 mg H_2O.
5,736 mg Sbst.: 6,315 mg $AgCl$.

$C_{30}H_{22}Cl_4$. Ber. C 68,70; H 4,23; Cl 27,07.
Gef. C 68,75; H 4,48; Cl 27,23.

Molekulargewicht (ebulliosk. Bestimm. nach Beckmann in Benzol).
0,1620 g Sbst. in 14,00 g Benzol ($C = 2{,}57$). Sdp.-Erhöhung 0,055°.
Mol.-Gew. Ber. 524; gef. 548.

Beide Isomere sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig und stabil: Auch nach Jahren zeigen sie einen vollkommen unveränderten Schmelzpunkt. Dagegen tritt bei Schmelztemperatur, wie folgende Versuche zeigen, gegenseitige Umwandlung der Isomeren ein, die zu einem Gleichgewichtszustand führt.

Umwandlung.

A. *Nadeln* (*Smp. 131°—132°*) → *Prismen* (*Smp. 171°*). 0,12 g reine, gelbliche Nadeln wurden einige Minuten im Paraffinbad auf 140° erhitzt. Sie schmolzen zu einer gelblichen Flüssigkeit, die langsam abgekühlt wurde. Mit Petroläther (Sdp. 60°—75°) und wenig Äther angerieben, gab die glasige, durchsichtige Masse ein vollkommen farbloses Kristallpulver, das auf Ton gepreßt und mit wenig Äther-Petroläther ausgewaschen wurde. Beginnendes Sintern bei 120°, Schmelzpunkt sehr unscharf, etwa 160°—165°. Das Pulver wurde dann in wenig Äther aufgenommen, die ätherische Lösung bis zu einem geringfügigen Rest abdestilliert und stehen gelassen. Allmählich schieden sich wohlgebildete einzelne Prismen vom Isomeren I aus, die durch Schmelzpunkt (171°) und Mischprobe identifiziert wurden. 0,04g reine Prismen.

Die Mutterlauge, deren Rückstand in sehr wenig Petroläther und einem Tropfen Äther aufgenommen wurde, lieferte noch 0,01 g mit sehr wenig Nadeln verunreinigte Prismen und 0,005 g reine Nadeln. Auch durch halbstündiges Erhitzen auf die Schmelztemperatur ließen sich die Prismen nicht frei von Nadeln erhalten.

B. *Prismen* → *Nadeln*. 0,5 g reine Prismen wurden bis 180° im Paraffinbad erhitzt, die grünliche Schmelze dann sofort bis 140° erkalten und eine halbe Stunde bei 130°—140° weiter stehen gelassen. Die anfängliche Färbung der dünnflüssigen Schmelze verstärkte sich nicht; sie erstarrte beim Erkalten zu einer grünlichen, glasigen Masse, die in Äther aufgelöst und nach Abdestillieren des Äthers bis zu einigen Kubikzentimetern 0,19 g reine Prismen zurücklieferte. Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingedampft, in wenig Petroläther (Sdp. 60° bis 75°) aufgenommen und stehen gelassen. Allmählich kristallisierten grünliche Nadeln, zu einzelnen Warzen vereinigt, heraus; sie wurden durch Schmelzpunkt (126°—127°) und Mischprobe identifiziert; 0,15 g. Durch Reiben der umgegossenen Mutterlauge mit dem Glasstab schieden sich noch weitere Mengen (etwa 0,06 g) Prismen aus.

Erhitzen der Schmelze über 140° bewirkt Zersetzung der beiden Körper; dabei zeigen die Nadeln eine geringere Beständigkeit, d. h. eine raschere Zersetzung.

Versuche zur Dissoziation des Äthans.

A. *Prismen*. 1) 0,5 g reine Prismen wurden in 12 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und 1½ Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Lösung blieb von Anfang bis zum Ende vollständig farblos. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels ließ sich der Körper mit unverändertem Schmelzpunkt (Mischprobe) quantitativ zurückgewinnen.

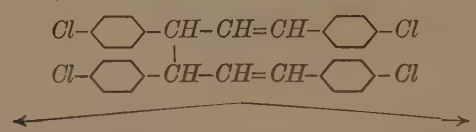
2) 0,2 g reine Prismen wurden in 8 ccm reinem Äthylenbromid (Sdp. 129° bis 130°) $1^1/_2$ Stunden gekocht. Äußere Veränderung der farblosen Lösung trat nicht auf. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bis zu einem geringfügigen Rückstand und Versetzen mit Petroläther (Sdp. 40°—60°) ließ sich der Körper fast quantitativ und mit unverändertem Schmelzpunkt zurückgewinnen.

B. *Nadeln.* 1) 0,17 g reine, gelbliche Nadeln wurden in 13 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung blieb vom Anfang bis zum Ende vollständig farblos. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Kristallisieren des nicht im geringsten verschmierten Rückstandes aus Äther-Petroläther (Sdp. 40°—60°) ließ sich der Körper unverändert zurückgewinnen.

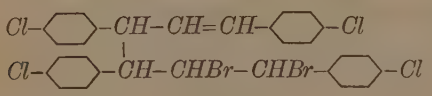
2) 0,5 g reine gelbliche Nadeln wurden in 13 ccm reinem Äthylenbromid (Sdp. 129°—130°) gelöst und $1^1/_2$ Stunden gekocht. Die Lösung blieb vollständig farblos.

Einwirkung von Brom auf das hochschmelzende Äthanderivat (Prismen).

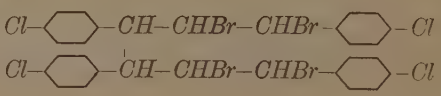
a) **Bromierung in Chloroform.**



1, 3, 4, 6 · p. Chlorphenyl – 2,6 Hexadiendibromid.



(Smp. 216°)



1 g reine Prismen werden in 60 ccm Chloroform gelöst, und diese Lösung tropfenweise mit 5 ccm (Theorie für 4 At. *Br* = 6 ccm) einer 10 %igen Bromlösung in Chloroform versetzt. Die Bromfarbe bleibt stehen; Bromwasserstoffbildung tritt nicht ein. Das Chloroform wird dann im Vakuum bei gelinder Temperatur abdestilliert, der Rückstand in wenig Äther aufgenommen und mit Petroläther (Sdp. 20°—40°) versetzt. Weißes Pulver; Smp. 197°, Zersetzung. Ausbeute 0,9 g. In Ligroin, Petroläther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff schwer löslich.

Umkristallisation und Trennung. Aus verschiedenen Lösungsgemischen wie Toluol-Petroläther, Chloroform-Petroläther, am besten aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther lassen sich zweierlei Kristalle in gleichen Mengen deutlich erkennen: Kleine, wasserhelle, gruppenweise vereinigte Rhomben, neben weißer, pulveriger Kristallisation. Die Trennung erfolgt am besten auf mechanischem Wege.

Das Bromidgemisch löst man in heißem Schwefelkohlenstoff und gießt etwa ein gleiches Volum Petroläther (Sdp. 40°—60°) hinzu. Die kristal-

linische Ausscheidung setzt sich am Gefäß fest; sie wird nach Umgießen der Mutterlauge abgespült und rasch getrocknet. Anwärmen des Gefäßes mit der Hand und Klopfen mittels eines Spatels bewirken das leichte Abtrennen der Rhomben; das Pulverige bleibt am Gefäß haften.

I. Dibromadditionsprodukt. Die Rhomben enthalten Kristallschwefelkohlenstoff, der rasch abdunstet; nach einigen Stunden sind sie verwittert und zu Staub zerfallen.

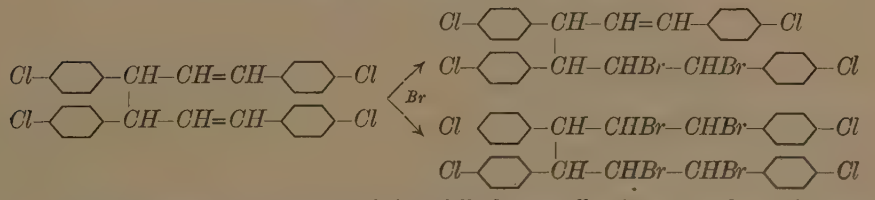
Zur Analyse wurde das Bromid aus viel Schwefelkohlenstoff mit wenig Petroläther zersetzt, umkristallisiert und im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Smp. 215°—216°, Zersetzung.

0,0986 g Sbst.: 0,1238 g Halogensilber.

$C_{30}H_{22}Cl_4Br_2$. Ber. $(Cl + Br)$ 44,12.
Gef. $(Cl + Br)$ 43,75.

II. Tetrabromadditionsprodukt. Konnte frei von Dibromid nicht erhalten werden. Die pulverige Kristallisation (siehe oben) wird aus wenig Schwefelkohlenstoff mit viel Petrolätherzusatz (Sdp. 40°—60°) umkristallisiert. Smp. 262°, Zersetzung. Mischprobe mit dem Körper vom Schmelzpunkt 266° (diese Seite) ergab Identität.

b) **Bromierung in Schwefelkohlenstoff.**



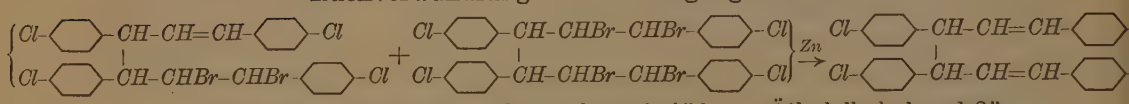
3 g Prismen, in 130 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, werden mit einer 20 %igen Bromlösung in Schwefelkohlenstoff tropfenweise so lange versetzt, bis die Bromfarbe im Laufe von 15 Minuten nicht mehr verschwindet. Es werden ungefähr 9 ccm der Lösung verbraucht, entsprechend einem kleinen Überschuß an Brom (Theorie für 4 At. Br = 9 ccm); geringe Bromwasserstoffentwicklung tritt ein. Der Schwefelkohlenstoff wird nun bei gelinder Wärme abgesaugt, der Rückstand mit Petroläther (Sdp. 40°—60°) angerieben und längere Zeit zur Kristallisation stehen gelassen. Gelbliches Pulver; Smp. 220° bei vorangehender Bräunung; bei 263° heftige Zersetzung. Ausbeute 4,8 g.

Nach zweimaliger Kristallisation aus Toluol schmolz das Produkt bei 266° bis 267° unter heftiger, bei langsamem Erhitzen einige Grad vorher beginnender Zersetzung; eine Reihe von Analysen stellten fest, daß ein Gemisch von Di- und vorwiegend Tetrabromadditionsprodukt vorlag, dessen Trennung bei der kleinen zur Verfügung stehenden Menge aussichtslos war. Durch Abdunsten einer Chloroformlösung wurden zweierlei Kristalle deutlich erkannt: wasserhelle, langgestreckte Prismen neben einzelnen Rhomben.

0,1992 g Sbst.: 0,3264 g CO_2, 0,0576 g H_2O.
0,1354 g Sbst.: 0,2023 Halogensilber (nach Carius).

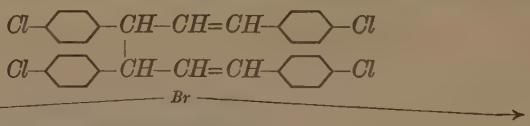
$C_{30}H_{22}Cl_4Br_4$.	Ber. C 42,66;	H 2,63;	(Cl + Br) 54,71.
	Gef. C 44,69;	H 3,24;	(Cl + Br) 52,06.
$C_{30}H_{22}Cl_4Br_2$.	Ber. C 52,48;	H 3,40;	(Cl + Br) 44,12.

Rückverwandlung in das Ausgangsmaterial.

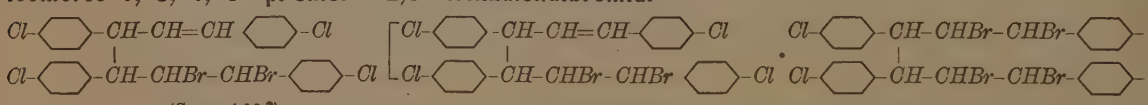


0,5 g reines Bromidgemisch wurden mit 150 ccm Äthylalkohol und 25 g Zinkstaub acht Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde nachher in Wasser gegossen, das Wasser ausgeäthert und der Äther über Chlorcalcium getrocknet. Aus dem stark konzentrierten Äther kristallisierte das hochschmelzende Isomere in wohlgebildeten Prismen aus. Smp. 172°; Mischprobe 171°—172°. Ausbeute 0,15 g. Aus der Mutterlauge konnte etwa entstandenes niedrigschmelzendes Isomere nicht isoliert werden.

Einwirkung von Brom auf das niedrigschmelzende Isomere (Nadeln).



Isomeres 1, 3, 4, 6 · p. Chlor — 2,6 · Hexadiendibromid.



(Smp. 169°)

2,5 g reine Nadeln werden in 100 ccm Chloroform gelöst und mit 10 ccm einer 10%igen Brom-Chloroform-Lösung (= Theorie für 2 At. *Br*) tropfenweise versetzt. Die Reaktion zeigt einen auffallend glatten Verlauf. Das Brom wird augenblicklich entfärbt, und bei einigen Tropfen Bromüberschuß bleibt die Bromfarbe sofort stehen; Bildung von Bromwasserstoff tritt nicht ein.

I. Dibromadditionsprodukt. Der Rückstand des bei gelinder Wärme abgesaugten Lösungsmittels wird mit wenig Äther und einem doppelten Volum Petroläther (Sdp. 40°—60°) angerieben und längere Zeit zur Kristallisation stehen gelassen. Smp. (Rohprodukt) 178°—180°, Zersetzung; Ausbeute 1,3 g.

Zur Analyse wurde das Produkt in Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung mit Petroläther (Sdp. 40°—60°) versetzt; die Ausscheidung wurde ein zweites Mal umkristallisiert. Feine, glänzende, gruppenweise angehäufte Blättchen, die Kristallschwefelkohlenstoff enthalten und an der Luft verwittern; aus Äther-Petroläther (Sdp. 40°—60°) wasserhelle, einheitliche Prismen. Smp. 169° (stürmische Entwicklung saurer Dämpfe); in Alkohol, Äther,

Petroläther schwer löslich, in anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Zur Analyse wurde das Produkt bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

0,1095 g Sbst.: 0,1395 g Halogensilber (nach Carius).

$C_{30}H_{22}Cl_4Br_2$. Ber. $(Cl + Br)$ 44,12.
Gef. $(Cl + Br)$ 44,38.

II. Tetrabromadditionsprodukt. Es konnte in reinem Zustand nicht isoliert werden, und wurde anscheinend als Molekularverbindung mit dem Dibromadditionsprodukt erhalten.

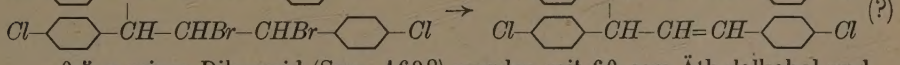
Die Mutterlauge von I wird eingedampft, der Rückstand in wenig Äther aufgenommen und Petroläther (Sdp. 40°—60°) im Verhältnis 1 : 1 zugegeben. Nach längerem Stehen kristallisieren zu etwa gleichen Mengen zwei Körper heraus (1,8 g): weiße, pulverige Kristallisation (Dibromadditionsprodukt) und einzelne, dicke Kristalle, die leicht herausgekratzt und aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther (Sdp. 40°—60°) umkristallisiert werden. Prachtvoll ausgebildete, flächenreiche, teilweise zu Drusen angehäufte Kristalle; Smp. 186°—187°, Zersetzung.

0,1035 g Sbst.: 0,1457 g Halogensilber (nach Carius).

$(C_{30}H_{22}Cl_4Br_2 \cdot C_{30}H_{22}Cl_4Br_4)$. Ber. $(Cl + Br)$ 49,96.
Gef. $(Cl + Br)$ 49,10.

Eine exaktere Halogenbestimmung wurde aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt.

Versuch zur Rückverwandlung in das Ausgangsmaterial.



0,5 g reines Dibromid (Smp. 169°) wurden mit 60 ccm Äthylalkohol und 20 g Zinkstaub $6^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und die ölige Fällung ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieb ein Öl zurück, aus dem sich keine Spur Nadeln (Ausgangsmaterial) oder Prismen (Isomeres I) isolieren ließ. Durch Anreiben des öligen Produktes mit Alkohol und Trocknen auf Ton wurde ein schmieriger Körper erhalten, der sich aus wenig Petroläther (Sdp. 40°—60°), nach Abfiltrieren vom ungelösten Anteil, schlecht umkristallisieren ließ. Weißes, noch etwas schmieriges Pulver von sehr unscharfem Schmelzpunkt 150°—160°. Das Produkt stellte wahrscheinlich kaum verändertes Dibromadditionsprodukt dar.

Herrn Prof. Dr. Fritz Straus, auf dessen Anregung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich meinen besten Dank aus; zugleich bin ich Herrn Prof. Dr. Johannes Thiele zu Dank verpflichtet für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Lebenslauf.

Ich, Georges Lambercier, bin als Sohn des Fabrikbesitzers und Großkaufmanns J. E. Lambercier und dessen Ehefrau Jeanne Lambercier, geb. Mezenen, am 17. September 1888 zu Genf geboren. Vom 6. bis zum 12. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule, fernerhin 1900—1907 das Collège de Genève. Nach bestandener Maturität (section réale) beabsichtigte ich Ingenieurfach zu studieren und war ein Jahr außerordentlicher Schüler der Berufsschule für Metallarbeiter in Winterthur (Schweiz). Einer alten Neigung zu Naturwissenschaften folgend, entschloß ich mich jedoch später zum Studium derselben und zum Spezialstudium der Chemie. Im Oktober 1908 bezog ich die Universität Leipzig, woselbst ich Mai 1911 die Verbandsprüfung für Chemiker ablegte, und bis August desselben Jahres verblieb. Von Ostern 1910 bis August 1911 war ich auch Schüler des königl. Konservatoriums zu Leipzig, an dem ich eingehend Theorie der Tonkunst studierte. Von Oktober 1911 ab an der Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg immatrikuliert, begann ich nach bestandenem Doktorandum vorliegende Dissertation, deren Vollendung aber durch den Weltkrieg sehr unliebsam gestört wurde. Seit dem 3. August 1914 mußte ich infolge der Mobilmachung der schweizerischen Armee meiner Dienstpflicht als Festungskanonier genügen. Um zum äußeren Abschluß meines Studiums zu gelangen, erhielt ich Februar 1915 von den hohen Behörden hierselbst in dankenswerter Weise die Erlaubnis zum Betreten der Festung Straßburg. Zurzeit bin ich noch als Soldat der schweizerischen Armee mobil und zum Zwecke meiner Promotion nach dem Auslande beurlaubt.

Für die Firma meines Vaters, für die schweizerische Landesausstellung 1914 bestimmt, verfaßte ich eine Wandtafel, »Entstehung der Schmiermittel aus den Rohstoffen und Zwischenprodukten« betitelt, welche später der Sammlung des eidgenössischen Polytechnikums Zürich überwiesen wurde.

Ich besuchte hauptsächlich Vorlesungen über Chemie, Physik, Mineralogie und Mathematik.

Meine Lehrer waren in Leipzig: Le Blanc, Böttger, Wiener, Rinne; in Straßburg: Thiele, Straus, Bücking, Braun. Musikunterricht erteilten mir u. a. E. Paul, Ruthardt in Leipzig, F. Blumer in Straßburg.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern für das mir so vielfach entgegengebrachte Wohlwollen meinen innigst gefühlten und bleibenden Dank auszusprechen.

Straßburg i. E., den 19. April 1915.